

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Fabricación y caracterización de películas  
Superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  depositadas sobre el  
sustrato YSZ, mediante la técnica de Deposición Química**

**TESIS**

**Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física**

**AUTOR**

**Henry Elías Sánchez Cornejo**

**Lima - Perú**

**2014**

Asesor de tesis: Dr. Ángel Bustamante Domínguez  
Presidente del Jurado: Mg. Jesús Flores Santibáñez  
Miembro del Jurado: Dr. Juan Carlos González González  
Miembro Suplente: Lic. Andrés Díaz Sandoval

*A mi alma mater,  
Universidad Nacional Mayor de San Marcos*

## Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al Dr. Ángel Bustamante Domínguez, por su ayuda, asesoría y orientación en este trabajo y en mi desarrollo en la investigación desde el inicio.

Al Dr. Luis De Los Santos Valladares de la Universidad de Cambridge, por su valiosa colaboración, sugerencias y observaciones en este trabajo.

Al Prof. Crispin H. W. Barnes de la Universidad de Cambridge, por los datos mediante microscopio óptico, EDX, AFM y DC-MPMS-SQUID sin los cuales hubiera sido difícil culminar la presente tesis.

Al Dr. Juan Carlos González González, por las observaciones que realizó a varios puntos clave de esta tesis.

Agradecer además a los miembros del Grupo de Estudio y Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, por su apoyo directa o indirectamente en el presente trabajo.

A mis padres y hermanos, por entender y apoyarme para poder culminar con éxito la presente tesis. Agradecer a Haydeé por todo su apoyo y comprensión.

Mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el financiamiento de la presente tesis de Licenciatura mediante RD N° 01677-R-13. Mencionar además que parte del costo de materiales del presente trabajo fue financiado gracias al CSI-VRI-UNMSM con proyecto No 121301041.

## Resumen

En el presente trabajo se reporta la fabricación, mediante la ruta Sol-Gel, de capas superconductoras de YBCO depositadas sobre sustrato de YSZ mediante Deposición de Solución Química y cristalizadas con tratamientos térmicos de Calcinado y Sinterizado, siendo este último en ambiente oxidante y re-oxigenada la muestra.

La caracterización cristalográfica es obtenida mediante el uso de la técnica de Difracción de Rayos-X, observándose picos intensos y bien definidos en la dirección (00 $l$ ), los cuales son propios de la fase Superconductora así como la presencia de fases secundarias como la llamada Fase Verde Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> en menor intensidad. Posteriormente se realizó una primera medida de Susceptibilidad Magnética en los modos *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC) a campo externo de 100 Oe a fin de observar el carácter superconductor de la muestra, de donde se obtiene una Temperatura Crítica Superconductora de 90K. La morfología superficial de la muestra fue estudiada a través de Microscopía óptica, observándose claramente la presencia de la Fase Verde, lo cual se confirma con DRX, además de observar que se obtuvo un filme granular. Mapeos EDX permiten observar la disposición de los elementos Y, Ba, Cu, O, Zr que componen la muestra. Se estudia la rugosidad de la película mediante Microscopía de Fuerza Atómica, obteniéndose el valor de la rugosidad RMS equivalente a 0,2939 $\mu$ m además de una Media de Rugosidad de 0,2197 $\mu$ m.

Para el estudio de la textura fuera-del-plano en las capas de YBCO se realiza el cálculo del índice de textura, cuyo valor es 0,91. Posteriormente medidas  $\omega$ -scan alrededor de la reflexión (005) dan cuenta de la presencia de 3 regiones granulares de YBCO a diferentes grados de textura: 0,4°, 6,0° y 9,0° ( $\Delta\omega$ ). Finalmente se realizan mediciones de Susceptibilidad magnética a campo externo de 50, 100, 300 y 500 Oe en disposición del campo magnético externo aplicado tanto paralelo como perpendicular al sustrato, lográndose evidenciar una diferencia en la respuesta del filme según la orientación del campo, lo cual confirma una anisotropía magnética producto del ordenamiento epitaxial.

Finalmente, se realiza una comparación de capas de YBCO crecidas sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> y YSZ, en todas ellas utilizando la misma ruta de fabricación.

# Contenido

## 1 Introducción

1.1 Introducción a la superconductividad.....	10
1.1.1 Descubrimiento de los superconductores.....	10
1.1.2 Características de los superconductores.....	11
1.1.3 Clasificación de los superconductores.....	12
1.1.4 Anclaje y línea de irreversibilidad.....	14
1.1.5 Aplicaciones de los superconductores de alta temperatura(HTS).....	15
1.2 El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	17
1.2.1 Propiedades cristalográficas.....	17
1.2.2 Estructura tipo Perovskita.....	20
1.2.3 Factor de anisotropía.....	22
1.2.4 Crecimiento epitaxial.....	23

## 2 Deposición de Solución Química (DSQ)

2.1 La ruta Sol-Gel.....	26
2.2 Antecedentes bibliográficos de la obtención de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por ruta Sol-Gel.....	28

## 3 Técnicas experimentales

3.1 Difracción de rayos-X y análisis de textura.....	30
3.2 Microscopía óptica.....	32
3.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	33
3.4 Medidas magnéticas con MPMS.....	34
3.5 Espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX)....	35
3.5.1 Rayos-X característicos.....	36

## 4 Preparación de capas superconductoras de YBCO

4.1 Solución precursora.....	38
4.2 Tratamientos térmicos.....	40

## 5 Caracterización de capas de YBCO

5.1 Análisis por Difracción de rayos-X.....	42
---	----

5.2	Análisis por Microscopía óptica.....	44
5.3	Análisis por Microscopía de fuerza atómica.....	46
5.4	Susceptibilidad magnética.....	48
5.5	Cálculo de la concentración de huecos por ión de Cu.....	50
5.6	Espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX)....	51
<b>6</b>	<b>Estudio de la textura fuera-del-plano</b>	
6.1	Cálculo del índice de textura.....	54
6.2	Mediciones $\omega$ -scan.....	54
6.3	Mediciones magnéticas.....	56
<b>7</b>	<b>Comparación de capas YBCO crecidas sobre: SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> y YSZ</b>	
7.1	Difracción de rayos-X.....	59
7.2	Cálculo del índice de textura.....	61
7.3	Mediciones $\omega$ -scan.....	61
7.4	Microscopía óptica.....	63
<b>8</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>65</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>67</b>
	<b>Lista de figuras.....</b>	<b>70</b>
	<b>Lista de tablas.....</b>	<b>72</b>
	<b>Anexo I: Datos técnicos de los sustratos utilizados</b>	
	<b>Anexo II: Presentación del trabajo en eventos y producción científica</b>	

# 1. Introducción

Desde el descubrimiento de la superconductividad en 1911 por Heike Kamerlingh Onnes [1] ha sido el sueño de científicos e ingenieros usar los materiales superconductores para crear generadores, transformadores, motores, cables y circuitos eléctricos. Por más de 75 años solo quedaron como un sueño lejos de cualquier aplicación comercial debido a que el fenómeno de la superconductividad solo se presentaba a muy bajas temperaturas. Esto cambió en 1986 con el descubrimiento de los materiales superconductores de alta temperatura crítica, concretamente con el La-Ba-Cu-O a una relativa alta temperatura de 35K. Posteriormente, con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , se revivió el sueño de posibles aplicaciones de este fenómeno. Un gran desafío para la comercialización de superconductores de alta temperatura crítica es la reducción de los costos de fabricación de éstos, sin disminuir su rendimiento y propiedades requeridas para aplicaciones reales. En la actualidad existen muchas técnicas para sintetizar películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sobre diferentes sustratos: Deposición de laser pulsado (PLD), Sputtering, Co-evaporización, Deposición de vapor químico (CVD), Deposición de solución química (CSD), etc. De todos estos, la deposición de solución química es la ruta con mayor futuro en aplicaciones reales por varias razones: Es una ruta de fabricación barata que no requiere de costosos equipos o ambientes de vacío o alto vacío; además, debido a que es una técnica química se logra una estequiometría correcta a escala atómica.

En el presente trabajo de tesis nos enfocaremos primeramente en la fabricación de capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sobre el sustrato de YSZ utilizando la técnica de Deposición de Solución Química, para luego llegar a un estudio del ordenamiento en el crecimiento de las capas, ordenamiento necesario si se desea hablar de aplicaciones. Finalmente los resultados son comparados con muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  también sintetizados mediante esta ruta, de donde se pueden obtener interesantes conclusiones sobre el efecto de los sustratos o plantillas en el crecimiento de las capas.



# 1.1 Introducción al fenómeno de la superconductividad

## 1.1.1 Descubrimiento de los superconductores

La investigación de como las propiedades fundamentales en materiales cambian a temperaturas extremadamente bajas ha sido siempre uno de los tópicos más interesantes y atrayentes para los científicos. Sobre el final del siglo XVIII el desarrollo de tecnologías de licuación de gases permitió obtener condiciones de muy bajas temperaturas. En 1908, mediante condensación del Helio, Heike Kamerlingh Onnes logró obtener la temperatura de 4.25K, que resulta muy cercano al cero absoluto [1]. Tres años después, Onnes accidentalmente observó la desaparición de la resistencia en Mercurio cuando la temperatura de este decrece a 4K [2]. Este comportamiento eléctrico sin precedentes fue llamado “Superconductividad”; siéndole otorgado a Onnes el Premio Nobel en 1913 por su gran descubrimiento. Se había incorporado un nuevo campo de investigación.

Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron en 1933 que al aplicar un campo magnético sobre un material en su estado superconductor (a una temperatura inferior a su temperatura crítica), éste era capaz de repeler y conservar el valor del campo magnético nulo en su interior. El superconductor se convierte entonces en un material diamagnético perfecto cancelando todo flujo magnético en su interior. Este fenómeno de exclusión del campo magnético se denomina Efecto Meissner-Ochsenfeld y es el responsable de las propiedades levitantes de los superconductores.

En 1950 los físicos soviéticos L.D. Landau y V.L. Ginzburg, quienes con ayuda de la mecánica cuántica, desarrollaron una teoría de transición de fases termodinámicas, con la que se puede deducir la energía libre de un sistema superconductor y sus propiedades magnéticas observadas en el laboratorio, este desarrollo se conoce como “Teoría de Ginzburg-Landau”

A pesar de los grandes avances realizados, la teoría del estado superconductor tardó más de 40 años en aparecer. Fue en 1957 cuando los científicos norteamericanos J. Bardeen, L.N. Cooper y T.R. Schrieffer postularon la “Teoría BCS”, la cual explica de manera precisa los fenómenos microscópicos observados [3]. Es esta, sin embargo, la teoría explica dichos fenómenos en superconductores de baja temperatura crítica, no cumpliéndose para el caso de materiales con alta temperatura crítica, aunque en aquel momento se desconocía la existencia de estos últimos. Este trabajo les valió el Premio Nobel de física en 1972.

Durante los años siguientes se fueron optimizando las propiedades de estos superconductores y descubriendo y sintetizando nuevos; sin embargo, ninguno era capaz de sobrepasar los 23K que tenía el  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ . La situación cambió completamente en 1986 cuando los físicos alemanes K.A. Muller y J.G. Bednorz del IBM Research Laboratory en Suiza, encontraron el fenómeno superconductor en el sistema La-Ba-Cu-O ( $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ ) sintetizado por C. Michel, L. Er-Rahko y B. Raveau en la Universidad de Caen, Francia, con una relativa alta temperatura crítica de 35K y una estructura tipo Perovskita [4]. No tardaron en aparecer ligeras variaciones del sistema cuprato. Un año después, en

1987, científicos encabezados por C.W. Paul Chu de la Universidad de Alabama (Huntsville, USA) en colaboración con un grupo de la Universidad de Houston, substituyeron el lantano por itrio consiguiendo un compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) con una temperatura crítica de 92K, superando así el umbral de temperatura de evaporación del nitrógeno líquido de 77K. Estos resultados abrieron una nueva dimensión en el campo de la Superconductividad. Posteriormente se reportaron compuestos con Bismuto y Talio como el  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  con un  $T_c$  de 100 K y el  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$  con una  $T_c$  de 128K. Sin embargo, el record lo posee el  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$  con una  $T_c$  de 138K.

## 1.1.2 Características de los superconductores

Cuando un superconductor es sometido a condiciones donde la temperatura es menor a su  $T_c$  y el campo magnético es menor que su campo magnético crítico ( $H_c$ ), dos fenómenos aparecen en el material:

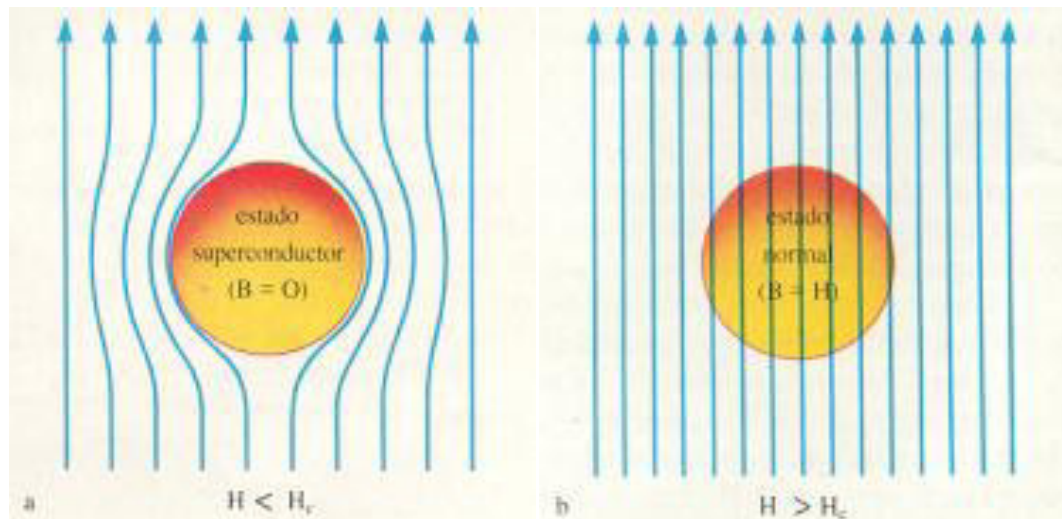


Figura 1.1 El efecto Meissner en un superconductor.

1. Resistencia eléctrica cero: La resistencia eléctrica del superconductor decae a cero.
2. Diamagnetismo perfecto (Efecto Meissner): Dentro del superconductor el flujo magnético es cero, es decir, las líneas de fuerza magnética no pueden penetrar el material, como se muestra en la figura 1.1, en el segundo caso mostrado en la figura el superconductor no es un conductor perfecto [5].

En 1935, dos años después del descubrimiento del Efecto Meissner (1933), los hermanos Fritz y Heinz London propusieron que el campo magnético no es completamente expelido por el material superconductor, sino que penetra superficialmente el superconductor [6]. La intensidad del campo magnético decae exponencialmente dentro de la longitud de penetración. En superconductores, la longitud de penetración de London (denotado por  $\lambda$  o  $\lambda_L$ ) caracteriza la distancia en que un campo

magnético penetra un superconductor y llega a ser igual a  $1/e$  veces el campo magnético en la superficie del material superconductor [6].

De otro lado, el campo magnético crítico ( $H_c$ ) mencionado arriba está relacionado a la temperatura [7]:

$$H_c \sim H_c(0)[1 - (T - T_c)^2]$$

Donde  $H_{c(0)}$  es el campo magnético crítico del superconductor cuando se está en el cero absoluto. Como se expresa, el campo magnético crítico  $H_c(T)$  es proporcional a la diferencia entre el campo magnético y el campo magnético multiplicado por el cuadrado de  $(T - T_c)$ . Por este medio se puede observar que las cantidades críticas de temperatura ( $T_c$ ), campo magnético ( $H_c$ ) y densidad de corriente crítica ( $J_c$ ) determinando de manera conjunta el estado del superconductor. Esto es mostrado en la figura 1.2, donde bajo la superficie curva el material es superconductor, mientras sobre dicha superficie se observa un estado normal.

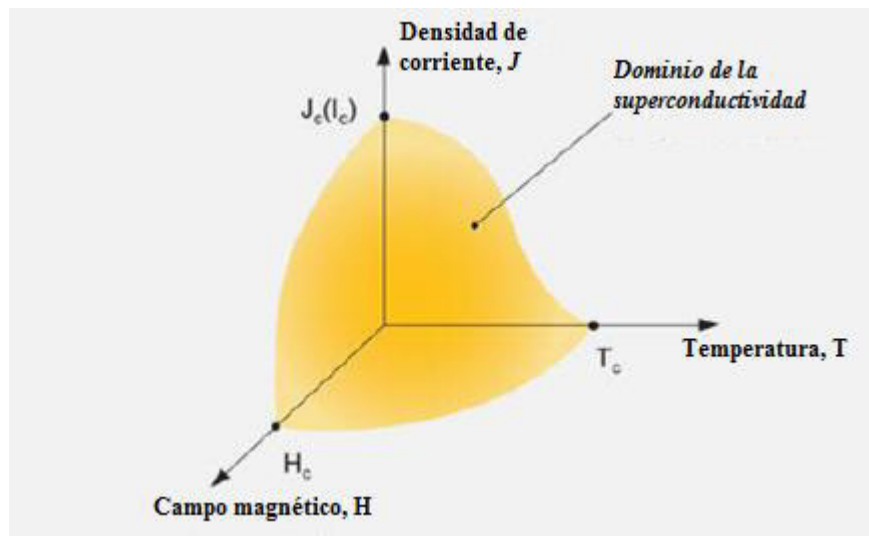


Figura 1.2 Diagrama del Estado Superconductor. (Adaptación de la referencia 50).

### 1.1.3 Clasificación de los superconductores

#### Superconductores Tipo I:

Exhiben dos estados característicos, como se observa en la figura 1.3. Aquí solo se tiene un campo magnético crítico ( $H_c$ ), sobre el cual el efecto Meissner desaparece y el flujo magnético no puede ser expelido del material. Este tipo de superconductividad es observada normalmente en metales puros como Mercurio.

## Superconductores Tipo II:

Aquí se observan dos distintos campos magnéticos críticos  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$ . En presencia de un campo magnético externo se forman vórtices magnéticos. Esto ocurre sobre el campo magnético crítico  $H_{c1}$ ; la densidad de vórtices se incrementa en relación al incremento de la intensidad del campo aplicado, sin embargo al sobrepasar el segundo campo magnético crítico  $H_{c2}$  la superconductividad es completamente destruida y se regresa a un estado normal. El estado superconductor entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  es llamado Estado Mixto o fase Shubnikov.

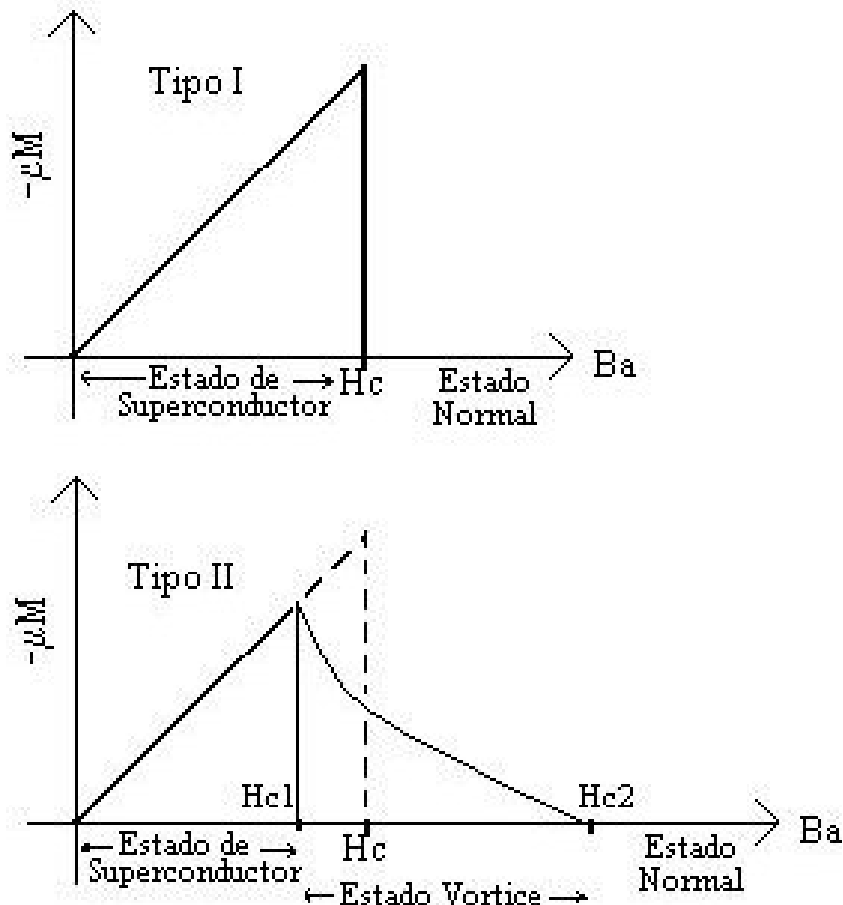


Figura 1.3 Superconductores Tipo I y II.

Además como se observa en la figura 1.4(a), los superconductores que exhiben curvas de Histéresis reversibles son considerados como superconductores ideales-tipo II. Sin embargo, en general los materiales que no presentan este comportamiento son llamados superconductores reales-tipo II, mostrado en la figura 1.4(b).

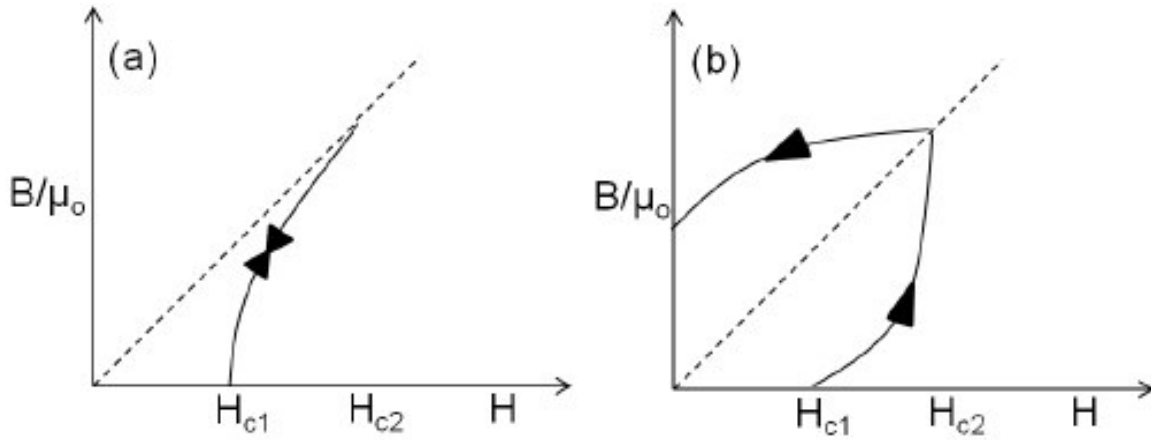


Figura 1.4 Curvas de magnetización para superconductores tipo II (a) ideales, (b) reales, en medidas magnéticas. [50].

Como se puede observar de la curva de magnetización de un superconductor real-tipo II, durante el incremento de  $H$  la magnetización es más lenta que en el caso ideal. Similarmente, durante el decrecimiento de  $H$ , la expulsión de los flujos magnéticos internos es relativamente lenta comparada al caso ideal tipo II. Siempre que el campo aplicado decae a cero, flujo residual todavía existe, significando que algunas líneas de flujo permanecen atrapadas dentro del superconductor. Se ha confirmado que la Histéresis vista en el tipo II real resulta de defectos como dislocaciones, planos gemelos, fallas en el crecimiento o pequeñas fases precipitadas de un tamaño similar a la longitud de coherencia ( $\xi$ ).

### 1.1.4 Anclaje y línea de Irreversibilidad

Debido a que la diferencia energética para la transformación del estado superconductor al estado normal es menor en una fase con defectos comparada a una fase no defectuosa, el flujo magnético es fijado en zonas defectuosas durante el movimiento a través del superconductor. Estos defectos son llamados centros de anclaje de flujo, que resultan cruciales para aplicaciones de superconductores Tipo II. Al aplicar una densidad de corriente  $J$  a un superconductor Tipo II sin defectos y en su estado mixto, las líneas de flujo comienzan a moverse debido a la fuerza de Lorentz ( $J_L = -J \times B$ ). La consecuencia del movimiento de flujo es la aparición de un campo magnético finito  $\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}$  en el superconductor y la presencia de un voltaje determinado, donde  $\vec{v}$  es la velocidad del sistema de vórtices. Todo esto trae como consecuencia una disipación de energía no deseado en el transporte y por tanto la propiedad de la superconductividad se pierde. A fin de evitar que esto suceda, se deben “anclar” las líneas de flujo en los defectos antes mencionados para que  $\vec{v} = 0$ . La fuerza que mantiene el conjunto de líneas de flujo en los centros de anclaje es llamado fuerza de anclaje  $F_p$ . Esta fuerza permite al sistema mantener la fuerza de Lorentz entre las líneas de flujo y la corriente sin un movimiento de flujo y disipación.

En un diagrama de fase, por debajo de  $H_{C2}(T)$ , un aspecto importante es la línea de irreversibilidad  $H_{irr}(T)$ . Este valor de campo define el límite en el cual el superconductor pasa de tener  $J_c \sim 0 \text{ A.cm}^{-2}$  a

tener una temperatura y campo magnético aplicados determinados con  $J_c > 0$  (Figura 1.5). La posición de la línea de irreversibilidad  $H_{irr}(T)$  depende de la naturaleza del centro de anclaje de flujo en el material. Entre  $H_{irr}(T)$  y  $H_{C2}(T)$  el superconductor se encuentra en el estado mixto. Aquí el proceso de activación térmica es tan fuerte que el material exhibe una resistencia eléctrica debido al movimiento de flujo. Por lo tanto, sobre la línea de irreversibilidad la densidad de corriente crítica desaparece ( $J_c = 0$ ) y bajo esta línea la densidad de corriente crítica toma un valor finito ( $J_c > 0$ ).

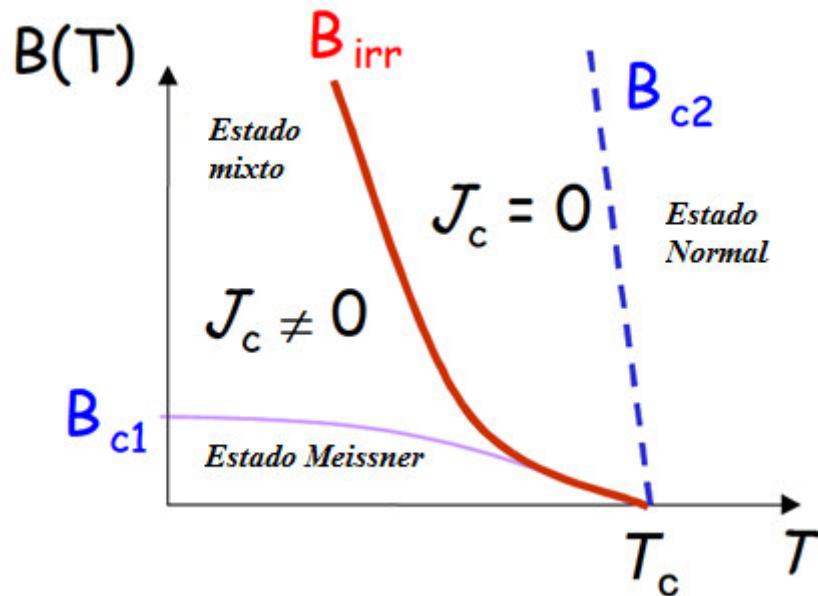


Figura 1.5 Curva de irreversibilidad para un superconductor Tipo II. (Adaptación de la referencia 51).

## 1.1.5 Aplicaciones de los superconductores de alta temperatura (HTS)

### Tecnología magnética:

Una de las ventajas más importantes de los magnetos superconductores es que no producen calentamiento cuando transportan altas densidades de corriente. Comparado a los tradicionales cables de cobre o aluminio, el diseño de un magneto superconductor puede ser más compacto y de dimensiones reducidas a la vez que tiene un rendimiento mucho más eficiente. Los materiales superconductores más utilizados en este campo son  $Nb_3Sn$  y  $NbTi$ , que no son considerados superconductores de alta temperatura, sin embargo estos últimos serán aplicados en este campo en un futuro no muy lejano.



Figura 1.6 Tren Maglev ubicado en Japón. Utiliza bobinas electromagnéticas de materiales HTS.

Otra de las aplicaciones de los HTS en la tecnología magnética es la Resonancia Nuclear Magnética e Imagen de Resonancia Médica usadas en la industria médica. Otra aplicación de los HTS en este campo es la levitación magnética (MAGLEV, figura 1.6), que es usado para levitación de trenes con la finalidad de eliminar la fuerza de resistencia que existe entre las ruedas y los rieles en los trenes convencionales. En el 2005, utilizando bobinas electromagnéticas de materiales HTS, el tren Maglev en Japón llegó a una velocidad de 500Km/h.

## Electrónica:

Los también llamados, uniones de Josephson, compuesto de una estructura tipo “sándwich” (capa superconductora – capa aislante – capa superconductora) posee aplicaciones electrónicas, como los Superconducting Quantum Interference Device (SQUID). Este dispositivo puede detectar cambios muy pequeños en campos magnéticos.

## Tecnología de motores:

Utilizando bobinas superconductoras, el tamaño de los motores convencionales pueden ser disminuidos a un cierto nivel, mientras generan la misma potencia. Esta reducción en el tamaño puede ser aprovechado en sistemas de propulsión y especialmente en turbinas de viento.

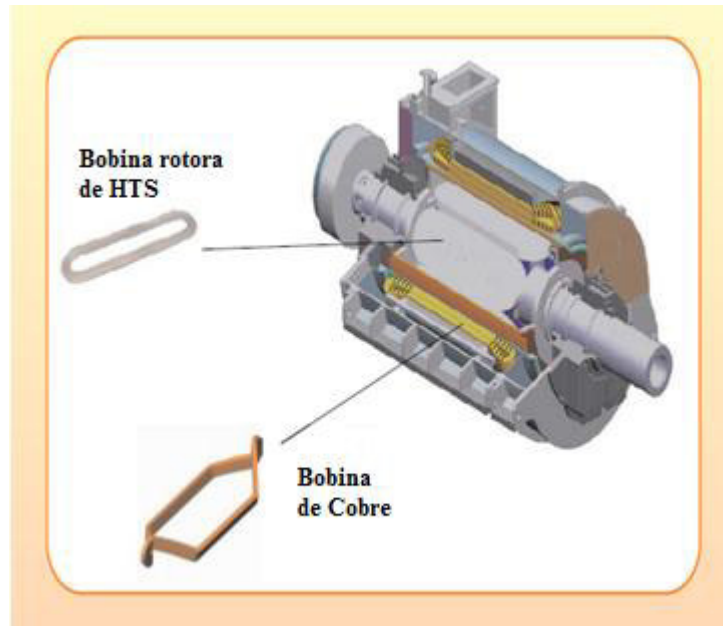


Figura 1.7 Esquema de un motor haciendo uso de materiales HTS.

## 1.2 El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

### 1.2.1 Propiedades cristalográficas

El superconductor de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO), donde  $\delta$  es la deficiencia de oxígeno, posee una estructura cristalina Ortorrómbica que consiste de tres celdas unitarias tipo Perovskita apiladas a lo largo del eje-c. La estructura perovskita tiene la fórmula general  $\text{ABO}_3$  y proviene del mineral que lleva su mismo nombre,  $\text{CaTiO}_3$ . Los parámetros de red son  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.88 \text{ \AA}$  y  $c = 11.67 \text{ \AA}$ . El YBCO existe tanto en estructura ortorrómbica como tetragonal, como se observa en la figura 1.8, pero es solo en su fase ortorrómbica donde se evidencia el fenómeno de la superconductividad. La celda central tiene un átomo de Y situado entre dos planos  $\text{CuO}_2$ .



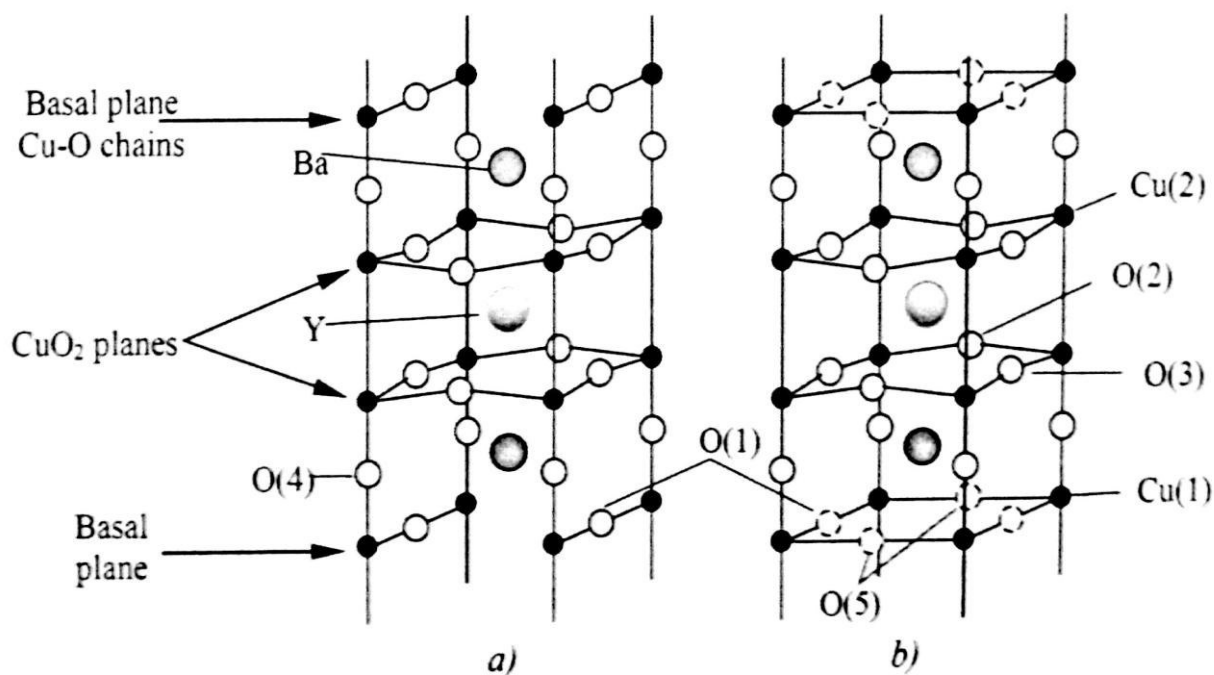


Figura 1.8 Estructura cristalina para el superconductor YBCO.

Por encima y debajo de estos planos de óxido de Cobre  $\text{CuO}_2$  se encuentra una capa  $\text{BaO}_2$  y posterior a este el plano basal Cu-O con algunas vacancias en posiciones de los oxígenos: en la fase ortorrómbica los sitios de oxígeno están ordenados tal que forman cadenas Cu-O a lo largo del eje- $b$ , mientras en la fase tetragonal los sitios del oxígeno en el plano basal son igualmente ocupados. En la fase ortorrómbica la superconductividad ocurre en los planos  $\text{CuO}_2$ , estos contienen portadores de carga móviles (huecos) y las cadenas Cu-O actúan como un reservorio que transfiere huecos a los planos. El contenido de oxígeno  $x$  ( $x = 7 - \delta$ ) en el YBCO determina su estructura cristalográfica y la concentración de huecos en el plano  $\text{CuO}_2$  [8-10]. En la figura 1.9,  $T_N$  representa la temperatura de Néel de la fase antiferromagnética.

Mientras se transfiere O a  $\text{O}^{2-}$ , los electrones necesitan circular a través del plano  $\text{CuO}_2$  a fin de mantener la neutralidad eléctrica. Debido a la ausencia de electrones, son formados naturalmente los llamados electrones huecos, que son los portadores de carga y aparecen a extremas altas corrientes superconductoras. La densidad de carga de transporte en los planos  $\text{CuO}_2$  tiene mucha influencia en las propiedades superconductoras. Esta dependencia se evidencia en la deficiencia de oxígeno para la estructura del YBCO, dado por el valor “ $x$ ” en la fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

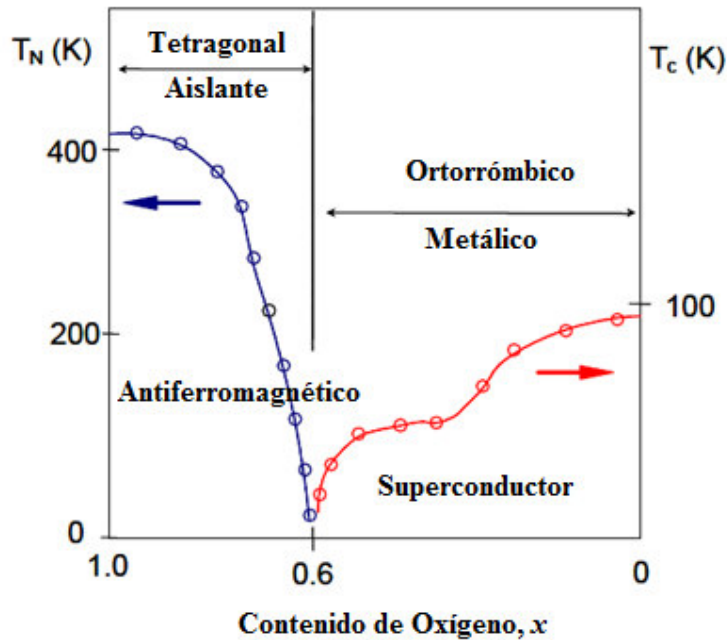


Figura 1.9 Dependencia de  $T_N$  y  $T_C$  respecto al contenido de oxígeno “ $x$ ”. (Adaptación de la referencia 51).

De la figura 1.9, para un contenido de oxígeno  $x=6$ , el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  se encuentra en la fase tetragonal y es un aislante (estado antiferromagnético). Al incrementar el contenido de oxígeno a  $x=6.6$  el compuesto experimenta una transición de fase de tetragonal a ortorrómbica (estado metálico). De la figura 1.10 puede verse que el tope de contenido de oxígeno es  $x=6.94$ , donde  $T_C$  toma su máximo valor  $T_C = 93\text{K}$ . La existencia de un máximo valor de  $x$  es debido a un óptimo dopaje de huecos en el plano  $\text{CuO}_2$ , al pasar este máximo valor el  $T_C$  decae debido a un sobre dopaje, donde los huecos en los planos  $\text{CuO}_2$  excede la concentración óptima.

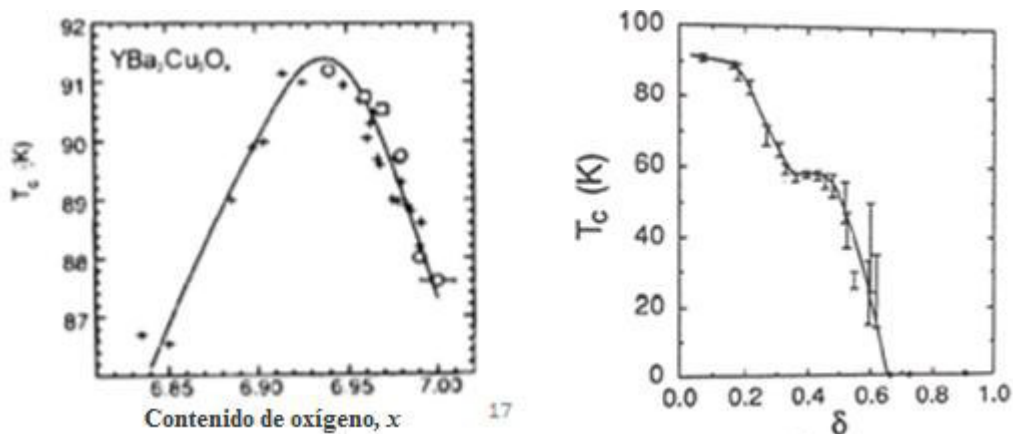


Figura 1.10 Dependencia de  $T_C$  respecto al contenido de oxígeno “ $x$ ” y a la deficiencia de oxígeno “ $\delta$ ”.

## 1.2.2 Estructura tipo Perovskita

La estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se deriva de la estructura conocida con el nombre de “*perovskita*”. Esta es la estructura que adopta el mineral que lleva ese nombre:  $\text{CaTiO}_3$ . Esta consiste en un empaquetamiento compacto de iones  $\text{O}^{2-}$  con  $\text{Ca}^{2+}$ , con los cationes  $\text{Ti}^{4+}$ , más pequeños, ocupando  $\frac{1}{4}$  de los sitios intersticiales octaédricos. Esta estructura es adoptada por una enorme cantidad de compuestos que tienen fórmula general  $\text{ABO}_3$ , donde A es un catión grande (generalmente lantánidos o alcalino térreos) y B es un catión pequeño (generalmente un catión de transición).

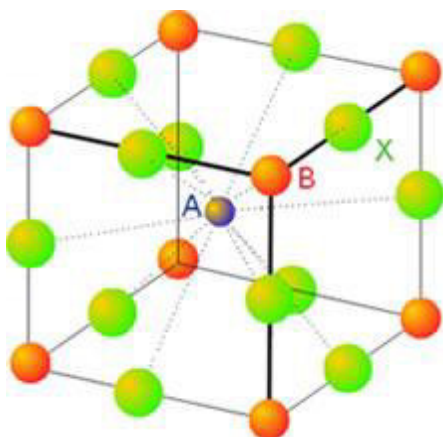


Figura 1.11 La Perovskita, como estructura cristalina (izquierda) y mineral (derecha).

La estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  puede derivarse de la estructura de perovskita de la siguiente manera:

Si se multiplica la fórmula de la perovskita por 3 se obtiene  $\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9$ . A su vez, tanto los cationes A como los B pueden ser reemplazados por otros cationes de similar tamaño. Supongamos que hacemos lo siguiente:  $\text{AA}'_2\text{B}_3\text{O}_9$  (donde se reemplaza a los tres cationes A por dos clases distintas A y A'). Entonces podemos ver la similitud si suponemos:

$\text{A} = \text{Y}$ ,  $\text{A}' = \text{Ba}$ ,  $\text{B} = \text{Cu}$ . Sin embargo esto daría la fórmula:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ . Analicemos si esto es posible:

Tanto el Y como el Ba tienen estados de oxidación únicos e invariables, estos son  $\text{Y}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , mientras que el Cu tiene dos estados de oxidación posibles: el conocido  $2+$  y el estado de oxidación mucho menos conocido e inestable  $3+$ . Con esta fórmula el estado de oxidación del cobre debería ser 3,667, lo cual es absolutamente imposible. Por este motivo la estructura se estabiliza generando vacantes de oxígeno (ausencias de O en la red), de

manera que la estructura en su máximo contenido de oxígeno tiene la fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , lo cual corresponde a un estado de oxidación promedio del Cu de 2,33 (es decir entre 2 y 3). Realmente la fórmula es con contenido de O variable:

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,5$ ), de manera que si  $\delta=0,5$ ; entonces la fórmula es  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  y el estado de oxidación del Cu es 2+.

En la figura 1.12 se muestra la derivación de esta estructura a partir de la perovskita. En la Figura 1.12 (a) se puede ver que una celda unidad (ortorrómbica) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  corresponde a tres celdas unidad de perovskita (lo cual es coherente si se piensa que la fórmula surgió de multiplicar por 3 a  $\text{ABO}_3$ ). Se puede observar que dos celdas (la superior y la inferior) contienen  $\text{Ba}^{2+}$  como catión A, mientras que una (la del medio) contiene  $\text{Y}^{3+}$ . Ahora cuando analicemos los sitios octaédricos debemos recordar que la estructura tiene vacantes de O y por lo tanto los octaedros deberían estar incompletos. Esto puede verse en las figuras 1.12 (b) y (c). En la Figura 1.12 (b) se muestran octaedros a los cuales les falta uno de los vértices (es decir pirámides de base cuadrada, de color amarillo), mientras que en la figura c se muestran además octaedros a los cuales les faltan dos de los vértices (es decir planos cuadrados, de color rojo). Podríamos considerar que en las bases de las pirámides de base cuadrada se encuentran iones  $\text{Cu}^{2+}$ , los cuales por ser iones  $d^9$ , presentan el efecto Jahn-Teller y, consecuentemente, pierden uno de los ligandos (un O) quedando con una coordinación piramidal de base cuadrada, mientras que los planos cuadrados tienen en su centro iones  $\text{Cu}^{3+}$ , que por ser iones  $d^8$ , tienen dicha coordinación.

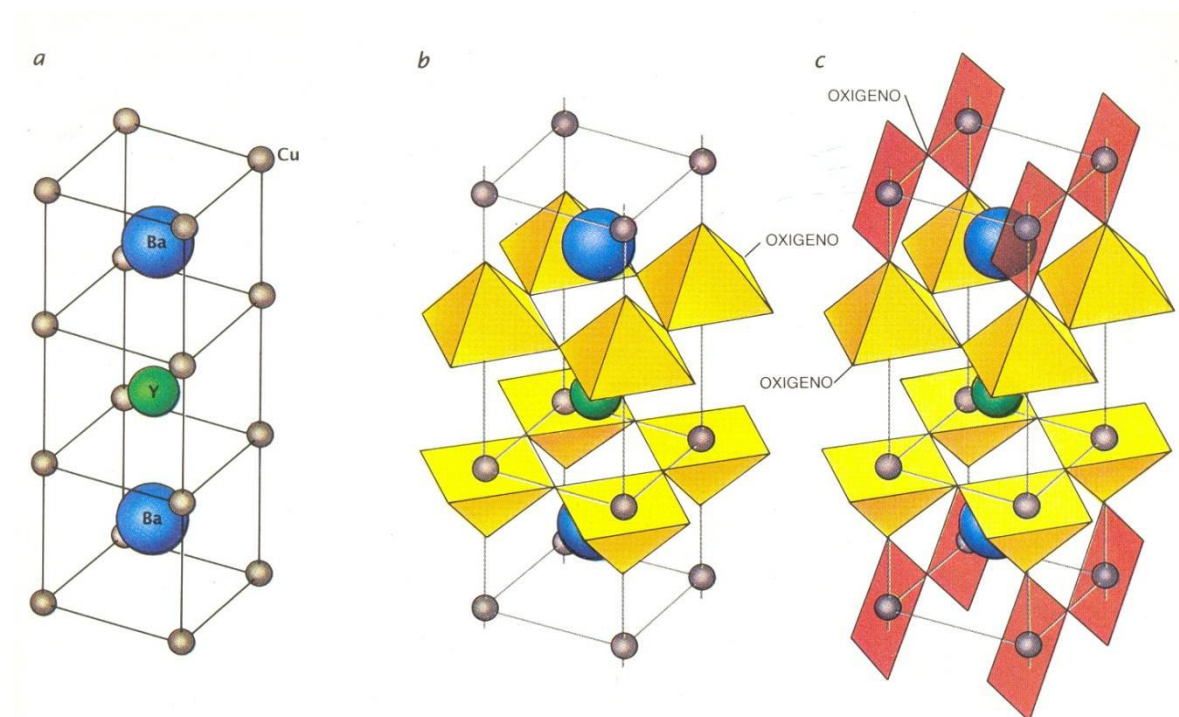


Figura 1.12 Derivación de la estructura YBCO a partir de la Perovskita.

### 1.2.3 Factor de Anisotropía

Debido a que la corriente superconductora es transportada en los planos  $\text{CuO}_2$ , cupratos superconductores de estructura tipo perovskita son todos altamente anisotrópicos. Esto lleva a que los parámetros  $\xi$  (longitud de coherencia) y  $\lambda$  (longitud de penetración) difieran en la dirección  $c$  con respecto a sus valores en el plano  $a$ - $b$ , como se muestra en la tabla 1.1.

Aquí radica la dificultad de fabricación de cables largos a base de este tipo de superconductores, debido a que los granos superconductores necesitan crecer con una orientación preferencial, sobre sustratos texturados para el caso del YBCO. Inclusive, debido a la anisotropía en el YBCO, los granos en la interfase capa/sustrato tienen una considerable importancia en el rendimiento para aplicaciones, como la densidad de corriente que puede fluir a través del material es severamente limitado por la presencia de estos granos, particularmente con misorientación (001) con ángulos de inclinación mayores a  $10^\circ$  [11].

YBCO	Dirección- $c$	Dirección plano $a$ - $b$
$\xi$	890	136
$\lambda$	0.24	1.6

Tabla 1.1 Factores de anisotropía para el YBCO.

El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  presenta una menor  $T_c$  y una  $J_c$  similar a la del BSCCO y TSCCO en ausencia de campo magnético, a pesar que estos dos últimos tienen  $T_c$  superiores a 100K, como se observa en la tabla 1.2. Sin embargo, el comportamiento al ser sometidos a un campo magnético es muy distinto y se observa en sus líneas de irreversibilidad. En la figura 1.13 se puede ver como a la temperatura de  $\text{N}_2$  líquido, al aumentar el campo, tanto el BSCCO como el Hg1223 tienen peores propiedades superconductoras que el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Esto permite al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  poseer un buen rendimiento para la fabricación de dispositivos que van a ser sometidos a un fuerte campo magnético como son bobinas, dispositivos levitantes, SMES, cables, etc.

	$T_c(\text{K})$	$\lambda$	$\xi$	$J_c \text{ OA. cm}^{-2}$
<b>Nb<sub>3</sub>Sn</b>	18	65	3	$\sim 1.10^7$ (4.2K)
<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub></b>	92	170	1.8	$5.10^4 \text{MC. } \sim 1.10^7 \text{CF}$
<b>Hg-1223</b>	133	130	1.3	$4.4^5 \text{PT}$
<b>TSCCO</b>	108	182	-	$2.10^6 \text{CF, } 1.10^5 \text{PT}$
<b>BSCCO</b>	111	-	1.0	$5.10^3 \text{MC, } 5.10^6 \text{CF, } 5.10^8 \text{PT}$

Tabla 1.2 Valores comparativos para diferentes materiales superconductores. MC: Monocristal. CF: capa fina. PT: polvo en tubo.

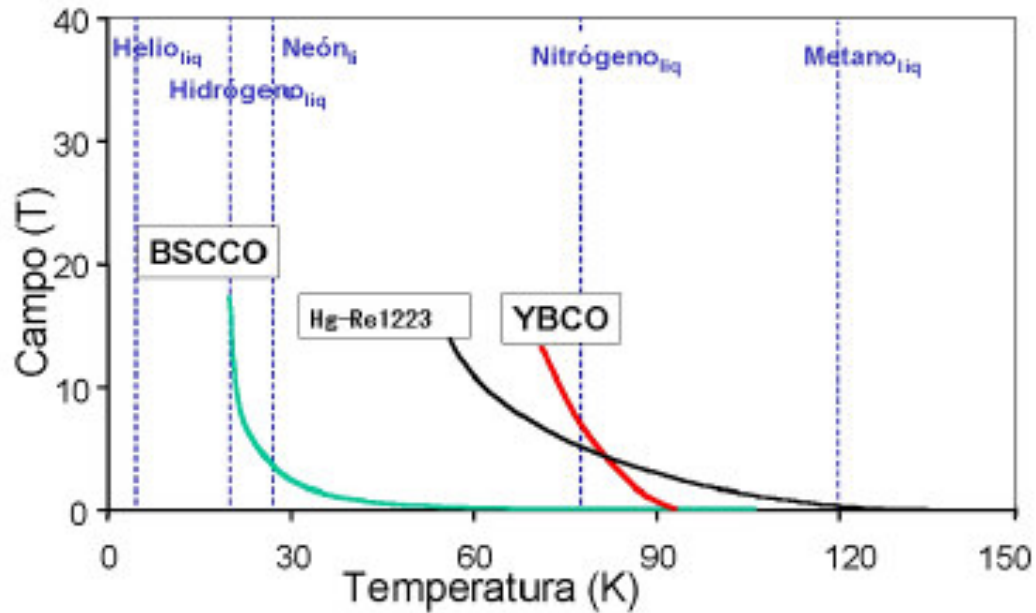


Figura 1.13 Comparativa de propiedades respecto al campo magnético aplicado. [53].

## 1.2.4 Crecimiento epitaxial

Es el fenómeno de crecimiento de un cristal sobre un sustrato de forma ordenada o con una orientación preferencial. Figura 1.14. El crecimiento de una capa, película, epitaxia es ampliamente utilizado para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos, ópticos, la calidad de estos dispositivos se pueden controlar y están determinados por la homogeneidad de la capa epitaxial [12].

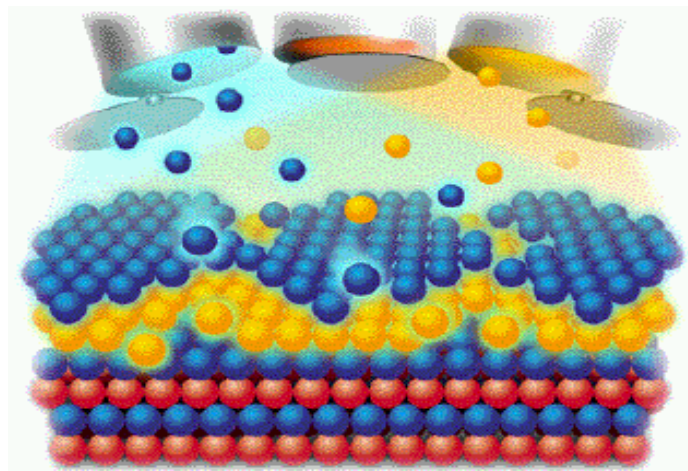


Figura 1.14 Crecimiento epitaxial sobre un sustrato o plantilla.



- a) Homoepitaxia: la película que crece es químicamente similar al sustrato. Es la epitaxia más simple e involucra la extensión de la red del sustrato en una red de material idéntico (autoepitaxia u homoepitaxia), ejemplo:
  - Si sobre Si.
  - GaAs sobre GaAs.
- b) Heteroepitaxia: la película que crece difiere en términos químicos, estructura cristalina, simetría o parámetros de red con respecto al sustrato, ejemplo:
  - GaAs sobre Si.
  - YBCO sobre YSZ.

Tres tipos de crecimiento son accesibles y dan lugar a diferentes morfologías [13-15]. Figura 1.15.

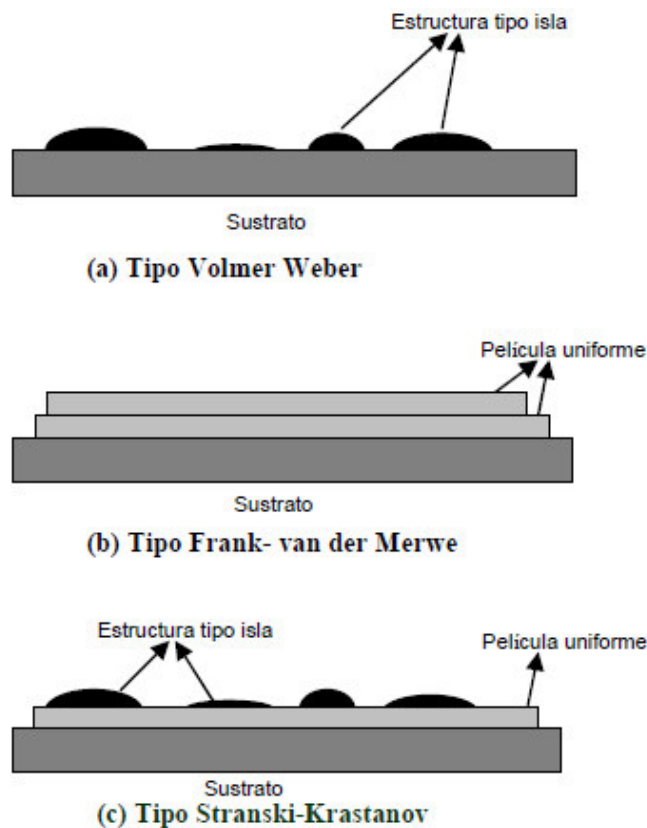


Figura 1.15 Tipos de crecimiento epitaxial. [52].

A.- **Crecimiento de islas** (también conocida como Volmer-Weber), pequeños clusters, grupos, son nucleadas directamente en la superficie del sustrato y los átomos tienden a unirse entre sí que con el sustrato. Este modo es mostrado por muchos sistemas de metales cada vez más en los aisladores. Figura 1.14 (a).

B.-***crecimiento de capa por capa*** (también conocida como Frank-van der Merwe), una nueva capa sólo se inicia cuando el anterior se ha completado, y las sucesivas capas tienden a extenderse. Figura 1.14 (b).

C.- ***crecimiento intermedio***, conocida como Stranski-Krastanov, después de formar la primera monocapa, se forman islas en la parte superior de esta capa intermedia. Hay muchas posibles razones de este modo a ocurrir, y casi cualquier otro factor que perturba la disminución monotonía en energía de enlace, característica del crecimiento de las capa, puede ser la causa. Por ejemplo, el parámetro de red, la simetría, o la orientación molecular y en la capa intermedia puede no ser capaz de que continúe el bulk del cristal depositado. Figura 1.14 (c).



## 2 Deposición de Solución Química (DSQ)

El desarrollo de la deposición de solución química data de la segunda mitad de 1980s. Publicaciones [16, 17] mostraron que es posible obtener las propiedades bulk deseadas de materiales tipo perovskita en la forma de películas delgadas. La idea básica de la deposición de solución química es la de preparar una solución homogénea conteniendo los iones metálicos necesarios, que luego será aplicada al sustrato. La fabricación de películas delgadas usando este proceso envuelve cuatro pasos básicos [18]:

- ✓ Preparación de la solución precursora.
- ✓ Deposición de la película sobre el sustrato.
- ✓ Tratamiento térmico de secado a bajas temperaturas y pirolisis de los compuestos orgánicos (sobre los 600°C).
- ✓ Tratamiento térmico a alta temperatura para la cristalización de la película en la fase deseada (600°C ~ 1200°C).

La técnica de deposición de solución química presenta ciertas ventajas respecto a métodos convencionales tales como los métodos físicos: La ventaja principal es el bajo costo de sintetizado respecto a los métodos convencionales, tales como los ya conocidos métodos físicos, los cuales resultan costosos debido al necesario uso de vacío o alto vacío durante la preparación de muestras. Otra ventaja clave es el control preciso de la composición a nivel estequiométrico. Además la elección del sustrato es amplia considerando, para el presente trabajo, que prima el valor de la constante de red como requisito.

### 2.1 La ruta Sol-Gel

El método Sol-Gel para la fabricación de materiales cerámicos no es ninguna novedad. De hecho, es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX aunque no se estudió de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70's cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparado con los métodos tradicionales, mas energéticos. Posteriormente, el método Sol-Gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras, y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas entre las cuales se incluyen las ópticas, protección y películas porosas, capas, aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, superconductores de alta  $T_c$  (figura 2.1).

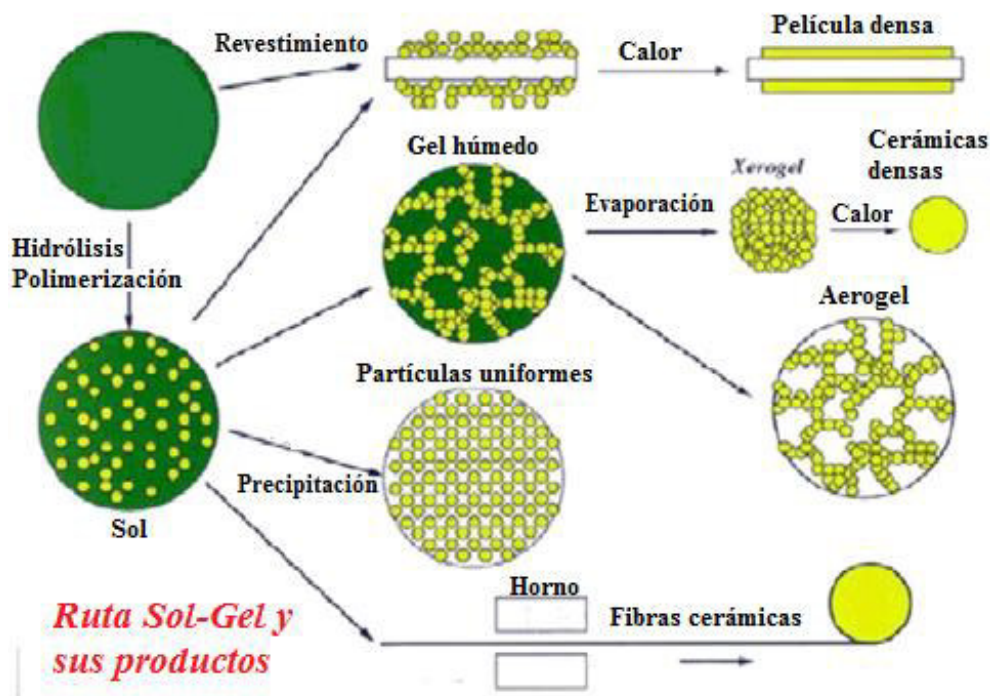


Figura 2.1 Esquema de las distintas aplicaciones de la ruta Sol-Gel. (Adaptación de la referencia 53).

El proceso de Sol-Gel, como su nombre indica, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena inorgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de  $\sim 1\text{-}1000\text{nm}$  y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel [19,20].

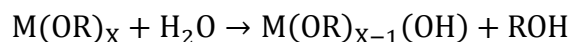
Básicamente existen tres tipos de procesos Sol-Gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Estos son:

1. Alcóxidos: Este ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo estándar de la reacción.
2. Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado. Son compuestos poco volátiles y de difícil descomposición.
3.  $\beta$ -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polimerizante que están coordinadas con

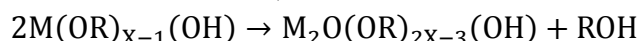
un metal, pero a su vez descomponen a temperatura muy baja. Es por ello que son interesantes para la fabricación de materiales cerámicos por Sol-Gel.

Existen tres reacciones generalmente usadas para describir el proceso Sol-Gel: Hidrólisis, condensación del alcohol y condensación del agua, donde los ligandos metal-oxígeno metal son formados:

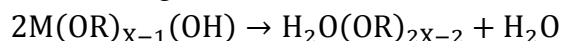
1. Hidrólisis:



2. Condensación (eliminación del alcohol):



3. Condensación (eliminación del agua):



El proceso Sol-Gel es un método químico basado en condiciones experimentales sencillas, es por ello que es muy atractivo económicamente respecto a rutas de sintetizado físico [21-25].

Ventajas	Inconvenientes
Homogeneidad	Óxidos porosos
Buen control de la estequiometría	Sustancias peligrosas a veces tóxicas
Tamaño de partícula nanométrico	Parámetros experimentales numerosos
Residuos fácilmente eliminable	Presencia de BaCO <sub>3</sub> (para este trabajo)
Obtención de formas muy variadas	--

Tabla 2.1 Comparativa de las ventajas e inconvenientes del uso de la ruta Sol-gel para la fabricación de YBCO.

## 2.2 Antecedentes bibliográficos de la obtención de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> por ruta Sol-Gel

La fabricación de capas superconductoras de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> por Sol-Gel fueron realizadas por primera vez en 1988 por P. Barboux *et al.*, quienes utilizaron la vía de la precipitación controlada de sales inorgánicas de Y, Ba y Cu, desechando la idea de utilizar Alcoxidos como precursores. Sin embargo este método resultó ser poco homogéneo y demasiado largo. G. Moore *et al.*, en 1989 discutieron como la técnica de Sol-Gel es factible para la producción de películas de superconductores de alta *T<sub>c</sub>* mediante sales de bario e itrio y

etóxido de cobre disuelto en 2-metoxietanol. Mediante una posterior hidrólisis se generaba un gel y al tratar éste térmicamente se obtenía la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Este método fue variado con distintos precursores y condiciones. A pesar de los adelantos con las técnicas Sol-Gel, existía un problema de difícil solución: la predilección del bario para formar  $\text{BaCO}_3$  [26] en presencia de restos de materia orgánica y su difícil eliminación ya que requiere temperaturas del orden de los  $1000^\circ\text{C}$  para suprimirlo, facilitando la reacción entre el superconductor y el sustrato. El  $\text{BaCO}_3$  se intercala en el límite de grano y baja las propiedades superconductoras de manera drástica. Este mecanismo ha sido un controvertido problema para muchos grupos de investigación. Fueron finalmente A. Gupta et al., quienes dieron una solución al problema: esta consistía en favorecer la formación de un compuesto más estable como es el  $\text{BaF}_2$  respecto al  $\text{BaCO}_3$  suministrando una fuente de flúor al sistema [26-31]. La fabricación de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante el uso de trifluoroacetatos está siendo actualmente trabajado en el Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales y representa una continuación al presente trabajo.

## 3 Técnicas experimentales

### 3.1 Difracción de rayos-X y análisis de textura

La difracción de rayos-X (DRX), es una técnica no destructiva a través de la cual se puede obtener información acerca de la composición de fases, orientación (textura) y estructura cristalográfica de materiales naturales y sintetizados. Cuando un material es irradiado con un haz paralelo de rayos-X monocromático, teniendo una longitud de onda ( $\lambda$ ) del orden de la distancia interatómica o intermolecular ( $d$ ), el arreglo atómico de la muestra actúa como una rejilla tridimensional y los rayos-X son difractados de la red cristalina en ángulos específicos acorde a la ley de Bragg [32]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  es un entero determinado por el orden de la reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X,  $d$  es el espaciamiento entre los planos en la red atómica y  $\theta$  es el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del cristal.

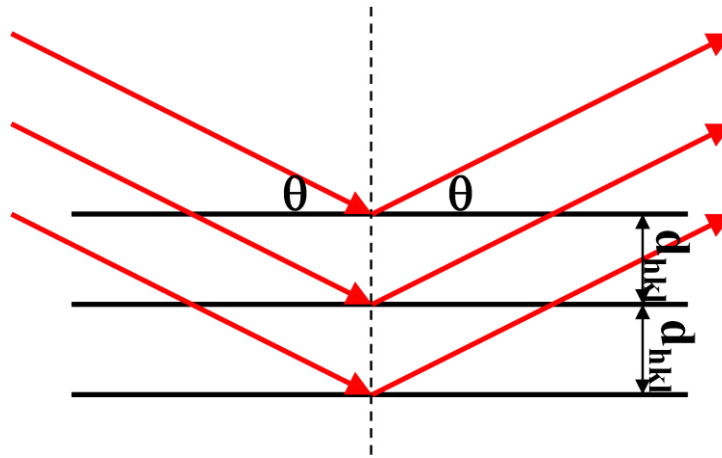


Figura 3.1 Bosquejo de la incidencia de rayos-X en los planos cristalinos.

Para la caracterización de la textura en capas son usados diferentes métodos de Difracción de rayos-X [33]:

**$\theta$ - $2\theta$  -scans:** Variando el ángulo de incidencia un patrón diferente es obtenido. La posición e intensidad de los picos son usadas para identificar la estructura del material.

**$\omega$ -scans (*Rocking curves*):** Son tomados para estudiar la orientación preferencial del film normal al plano del sustrato. Un pico intenso del difractograma  $\theta$ - $2\theta$  es elegido, el detector se coloca en un ángulo  $2\theta$  perteneciente a dicho pico y se mantiene fijo, mientras la fuente

de rayos-X realiza barridos en  $\omega$ . De aquí se determina el valor del ancho a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) del patrón obtenido,  $\Delta\omega$ , el cual provee información acerca del grado de epitaxia uniaxial (orientación fuera-del-plano).

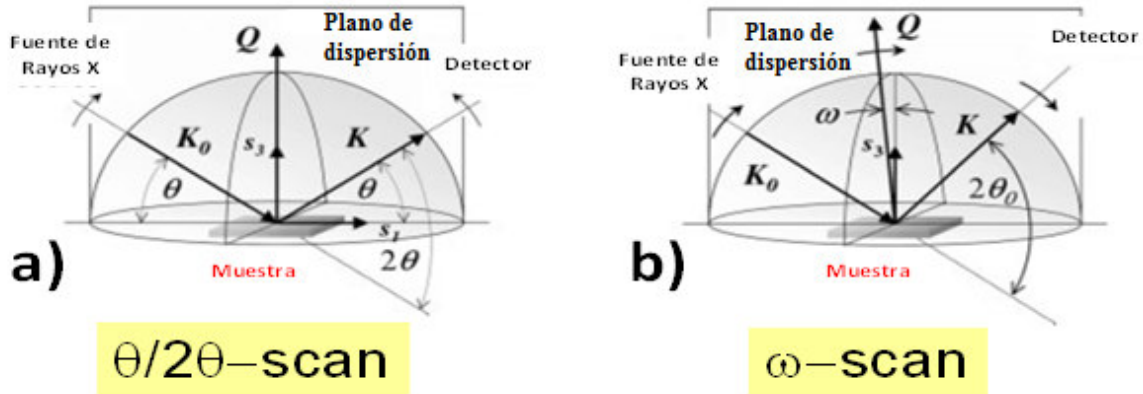


Figura 3.2 Comparativa entre la geometría en DRX convencional (a) y mediciones Rocking Curves (b).

**Figura de polos,  $\phi$  y  $\psi$ -scans:** Caracteriza la orientación-en-el-plano de las capas. Aquí se requiere el uso de un difractómetro de 4 círculos. Una figura de polos es un modo de exhibir una textura cristalográfica. Es una proyección estereográfica de las direcciones cristalográficas presentes en los granos que componen la muestra. Una figura de polos se mide manteniendo fijo el ángulo de dispersión (distancia  $d$  constante) y consiste de una serie de barridos en  $\phi$  (rotación en-el-plano alrededor del centro de la muestra) a diferentes inclinaciones o ángulos  $\psi$  (azimutal). Para este caso el valor del ancho a media altura, FWHM, provee el grado de textura en-el-plano.

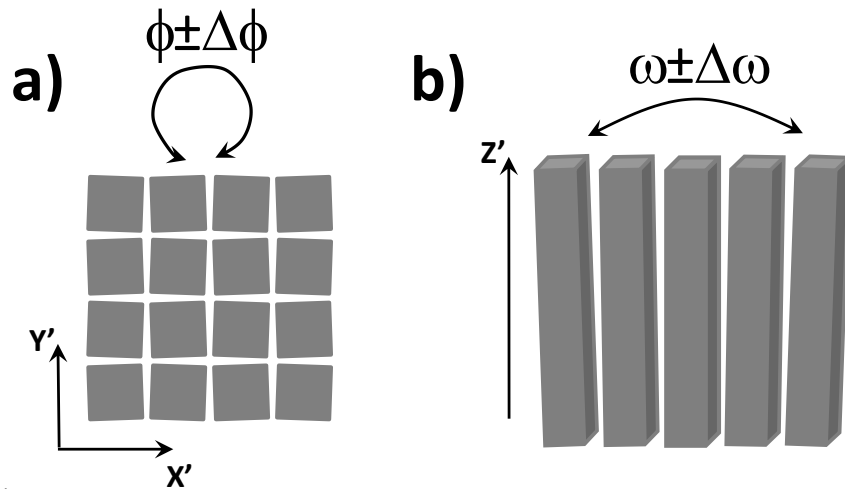


Figura 3.3 Ángulos obtenidos en las mediciones de textura en-el-plano (a) y textura fuera-del-plano (b). [41].

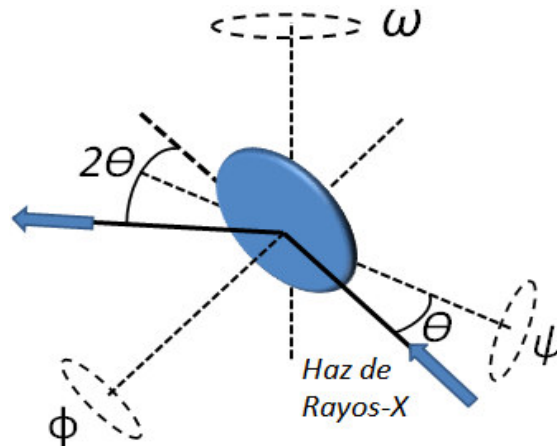


Figura 3.4 Los 4 ángulos característicos en la técnica de DRX.

## 3.2 Microscopía Óptica

Mediante un conjunto de lentes, el microscopio aumenta el tamaño de los objetos bajo estudio, que son demasiado pequeños para ser estudiados a simple vista. Dos principios están involucrados en el uso del microscopio:

**Magnificación**, es la capacidad de aumentar el tamaño de una imagen.

**Resolución**, es la capacidad de producir una imagen nítida, o bien la capacidad del instrumento distinguir los puntos muy próximos uno del otro en el objeto.

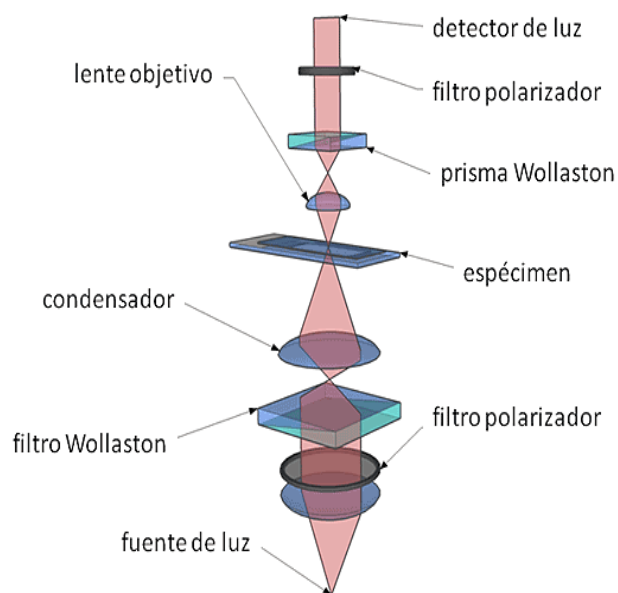


Figura 3.5 Esquema de las partes principales en un microscopio óptico.

En la Figura. 3.5 se muestra cómo funciona el sistema de lentes de un microscopio tradicional para producir una imagen aumentada de una muestra pequeña [34]. La función del objetivo es comparable a la de una pequeña lente de proyección. Sin embargo, en vez de proyectar la imagen en una pantalla, proyecta la imagen primaria aumentada del objeto hacia arriba, cerca del extremo superior del tubo del microscopio. Esta imagen primaria se forma en el aire y por lo tanto se denomina "imagen aérea." (La presencia de esta imagen podría visualizarse si se retirara el ocular y se instalara una pequeña pantalla translúcida en el plano de esta imagen aérea.). En la realidad, sin embargo, no utilizamos una pantalla sino que visualizamos esta imagen a través del ocular. El ocular funciona prácticamente como una lupa, con la diferencia principal de que aumenta una imagen aérea en vez de un objeto real.

### 3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El Microscopio de Fuerza Atómica es un instrumento que puede analizar y caracterizar muestras a nivel de microscopio [35]. Esto significa que podemos observar características de la superficie con una resolución muy precisa que van desde 100  $\mu\text{m}$  hasta menos de 1  $\mu\text{m}$ .

La MFA funciona permitiendo que una punta afilada extremadamente fina entre en contacto o en proximidad muy cercana a la muestra que está siendo fotografiada (ver figura 3.6). La punta se encuentra en el extremo y es de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de largo. La muestra se escanea a continuación, debajo de la punta. Diferentes fuerzas ya sean atractivas o repulsivas mueven la punta. Estas desviaciones se registran y procesan utilizando un software de imagen; la imagen resultante es una representación topográfica de la muestra que acaba de ser fotografiada. Si se desea saber acerca de la muestra en lugar de sólo una visión de su superficie, hay diferentes modos de imagen que se utilizan para diferentes tipos de análisis. O bien se requieren diferentes técnicas de hardware o de exploración para obtener los datos necesarios para el análisis. El MFA puede medir un número de propiedades características de la muestra que otras formas de microscopía no pueden reproducirse.

- ***MFA frente MEB:***

En comparación con el microscopio electrónico de barrido (MEB), MFA proporciona mediciones de la altura directa extraordinarias contraste topográfico y vistas sin obstáculos de características de la superficie (sin revestimiento es necesario).

- ***MFA frente MET:***

En comparación con el microscopio electrónico de transmisión (MET), imágenes tridimensionales MFA se obtienen sin preparación previa de la muestra y proveen información mucho más completa que los perfiles bidimensionales disponibles a partir de muestras de sección transversal.

- ***MFA frente microscopio óptico:***



En comparación con el microscopio óptico (perfiles ópticos), la MFA proporciona una medición inequívoca de altura de los escalones, independientemente de las diferencias de reflectividad entre materiales.

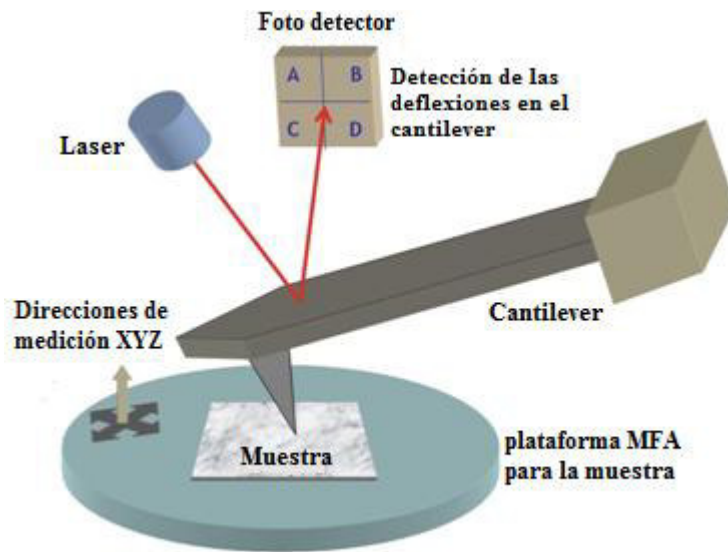


Figura 3.6 Esquema de funcionamiento y medición MFA.

### 3.4 Medidas magnéticas con MPMS

El sistema de medición de las propiedades magnéticas (o MPMS de sus siglas en inglés *Magnetic Properties Measurement System*) de la firma Quantum Design posee una excelente sensibilidad, además de: un campo uniforme, repetición, exactitud y confiabilidad, los modelos MPMS trabajan con un rango de  $\sim 1$  T a  $\sim 7$  T, incluyendo muy bajas opciones de campo y medidas de capacitancia de corriente alterna y corriente continua. El sistema de detección del MPMS consiste de un dispositivo llamado SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) que a su vez consta de un anillo superconductor que tiene intercalada una delgada capa aisladora conocida como “unión débil” o unión de Josephson. Este combina dos fenómenos: la cuantización del flujo y el efecto Josephson.

La unión débil permite que el flujo atrapado en el anillo cambie en cantidades discretas bajo la acción de un campo externo (no cambiaría si todo el anillo fuera superconductor).

La presencia de la unión no superconductora restringe la supercorriente, típicamente menor de  $10^{-5}$  A. En estas condiciones, la supercorriente intenta oponerse a la entrada de flujo adicional, pero estando limitada por la unión débil no puede conseguirlo completamente y se vuelve una función periódica del flujo aplicado. Si el flujo magnético es aplicado, aparecerán corrientes que circulan por el anillo debido a la cuantización del flujo, luego estas corrientes son convertidas en voltaje sobre las uniones de Josephson. El SQUID DC es un convertidor de flujo magnético a voltaje eléctrico, y su voltaje de salida es una función periódica del flujo aplicado. Para linealizar la salida de voltaje con el flujo aplicado,

un SQUID está usualmente implementado con un circuito de realimentación. El SQUID es el sensor más sensible de flujo magnético que actualmente existe. Mide una variación del campo magnético con una extremada alta resolución, en unidades de cantidad de flujo cuantizado, igual a  $2 \times 10^{-15}$  Wb [36, 37].

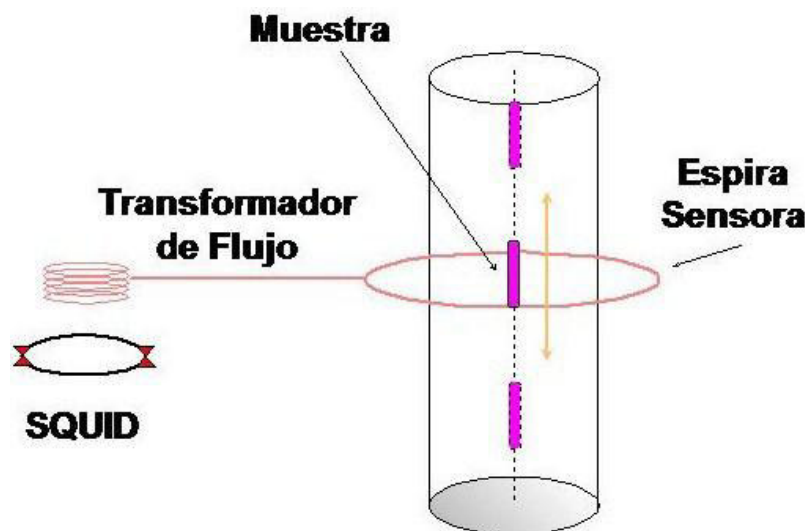


Figura 3.7 Esquema de la medición magnética en un MPMS con sensor SQUID. [54].

### 3.5 Espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX)

Cuando un electrón con una determinada velocidad (léase energía) choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta. Para nuestro caso nos enfocaremos en la posibilidad que nuestro electrón visitante intente con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina electrón secundario (el que lo ha expulsado es primario), y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra técnica de análisis cuyas siglas son EELS (Electron Energy Loss Spectrometry).

Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerca del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración de plantilla deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

- a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como electrón Auger. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son AES (*Auger Electron Spectrometry*).

b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Ésta es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X (EDX).

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor porque la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del Nro de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

- a) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) por el nº de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (Análisis cuantitativo).

### 3.5.1 Rayos-X característicos

Como hemos visto líneas arriba, para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Ahora bien, aunque antes hemos mencionado una energía característica para cada elemento atómico, la realidad es que se trata de un conjunto de energías características para cada elemento. Si el electrón expulsado pertenecía al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo “K”, pero si pertenecía al orbital L entonces será del tipo “L”, y asimismo los “M” se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo  $K_{\alpha}$ , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo  $K_{\beta}$ . Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo  $L_{\alpha}$ . A partir de aquí las cosas empiezan a complicarse un poco, ya que tenemos que considerar no sólo desde que suborbital procede el electrón sino también qué suborbital es el que “rellena”, ya que excepto en el orbital K, el resto se dividen en subniveles (3 para el L, 5 para el M , 7 para el N...).

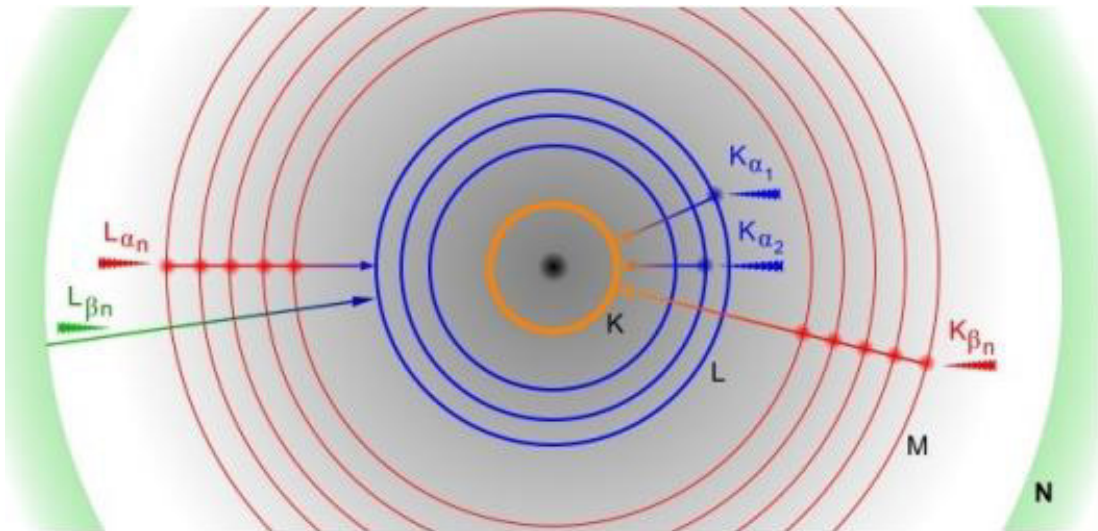


Figura 3.8 Cómo se producen algunos de los rayos-X más usuales.

Así que, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital  $L_3$ , tendríamos un rayo-X tipo  $K_{\alpha 1}$ , si es del orbital  $L_2$  sería del tipo  $K_{\alpha 2}$ , etc., con algunas peculiaridades que obviaremos para esta descripción.

Las diferencias energéticas entre suborbitales suelen ser tan pequeñas que no se tienen en cuenta, excepto para elementos pesados en los que el aumento del número de orbitales comienza a complicar el asunto. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, principalmente se tienen en cuenta los rayos del tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos  $\alpha$  y  $\beta$ .

## 4 Preparación de capas superconductoras de YBCO

En este trabajo la síntesis de capas superconductoras de YBCO se realizó mediante Deposición de Solución Química y tratamientos térmicos [38,39]. El esquema de la fabricación es mostrado en la figura 4.1.

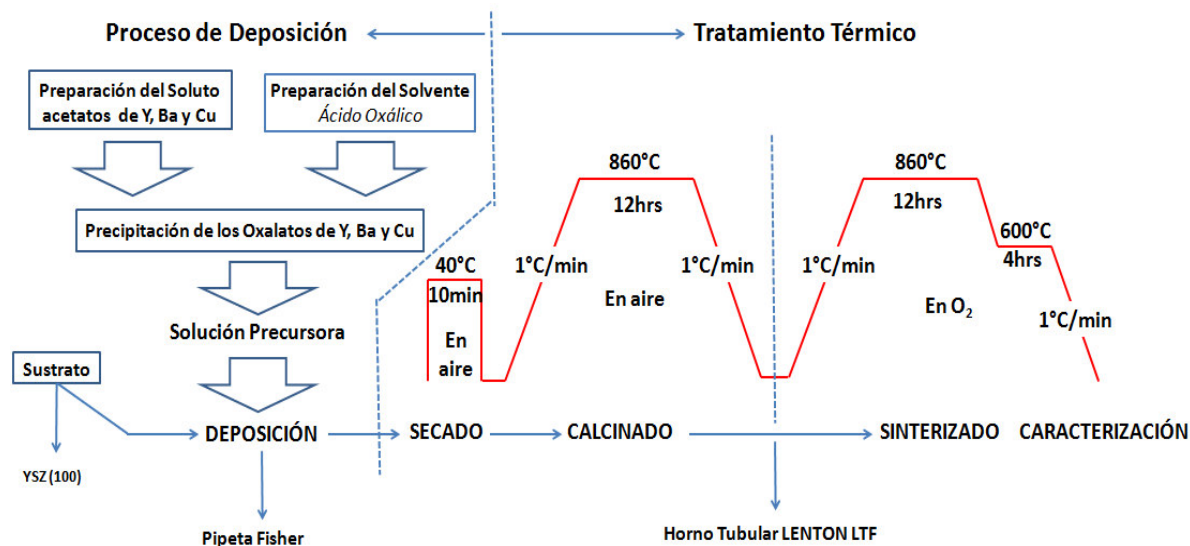


Figura 4.1 Esquema de la fabricación de capas superconductoras de YBCO mediante Deposición de Solución Química [40-44].

### 4.1 Solución Precursora

Para una solución conteniendo 1,5 gr de YBCO fue necesario utilizar reactivos en las siguientes cantidades y grados de pureza: 1,3487gr de acetato de Cu ( $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 99,9%; 0,7613gr de acetato de Y ( $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 99,99% y 1,1502gr de acetato de Ba ( $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ ) con 99,999% de grado de pureza.

Elemento	Símbolo	Peso atómico (g)
Ytrio	Y	88.9059
Bario	Ba	137.327
Cobre	Cu	63.546
Oxígeno	O	15.9994
Carbono	C	12.01115
Hidrógeno	H	1.00798

Tabla 4.1 Pesos atómicos de los elementos envueltos los cálculos estequiométricos.

### Cálculos de las masas que se utilizarán:

A continuación se describe el cálculo de las masas de los acetatos.

Utilizamos el Peso Molecular (PM) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

$\text{PM}(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7) = 666.1937$

Lo que se va a utilizar es:

$$(\text{COOCH}_3) = 59.04504$$

$$\text{H}_2\text{O} = 18.0153$$

#### A) $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

$$\text{PM Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} = 199.65144$$

$$1.5x \frac{(3 \times 63.546)\text{Cu}}{(666.1937)\text{Compuesto}} \times \frac{(199.65144)\text{acetato Cu}}{(63.546)\text{Cu}} = 1.34865g \text{ acetato de Cu}$$

#### B) $\text{Y}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{PM Y}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 338.10246$$

$$1.5x \frac{(88.9059)\text{Y}}{(666.1937)\text{Compuesto}} \times \frac{(338.10246)\text{acetato Y}}{(88.9059)\text{Y}} = 0.76125g \text{ acetato de Y}$$

#### C) $\text{Ba}(\text{COOCH}_3)_2$

$$\text{PM Ba}(\text{COOCH}_3)_2 = 255.41708$$

$$1.5x \frac{(2 \times 137.327)\text{Ba}}{(666.1937)\text{Compuesto}} \times \frac{(255.41708)\text{acetato Ba}}{(137.327)\text{Ba}} = 1.1502g \text{ acetato de Ba}$$

Los acetatos se mezclaron y disolvieron completamente en una solución de alcohol Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) en proporción 1:1. Posteriormente la solución obtenida decantó 12 horas en una matriz de ácido oxálico y alcohol etanol, sometido a un agitador magnético a 250 rpm, asegurando así la correcta homogeneidad en la mezcla de los oxalatos formados. El producto resultante es una solución precursora compuesta por oxalatos de Y, Ba y Cu en fase coloidal dentro de una matriz de ácido oxálico. Dichos oxalatos son seguidamente depositados sobre un sustrato de Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) con dirección (100) mediante Deposición de Solución Química (DSQ) utilizando una pipeta Fisher. Se recubrió completamente el sustrato con una gota de la solución precursora para posteriormente colocar la muestra en una estufa a  $40^\circ\text{C}$ , con la finalidad de eliminar

elementos volátiles propios de la solución. Este proceso se repitió 7 veces. El esquema de esta etapa puede observarse en la figura 4.2.

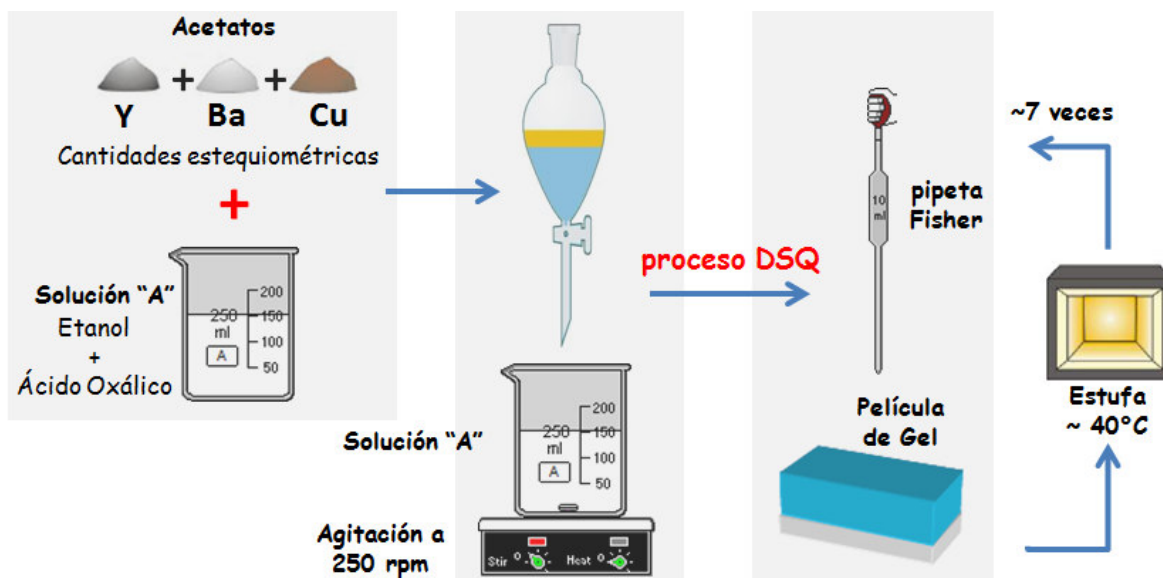


Figura 4.2 Proceso de deposición mediante DSQ y ruta Sol-Gel.

## 4.2 Tratamientos térmicos

La cristalización y crecimiento texturizado de las capas se realizó mediante tratamiento térmico *ex situ* mostrado en la figura 4.3, utilizando un horno tubular LENTON LTF-PTF (figura 4.4). La película fue calcinada y sinterizada a 860°C en atmósfera oxidante durante 12 h y posteriormente re-oxigenada a 600°C durante 4h.

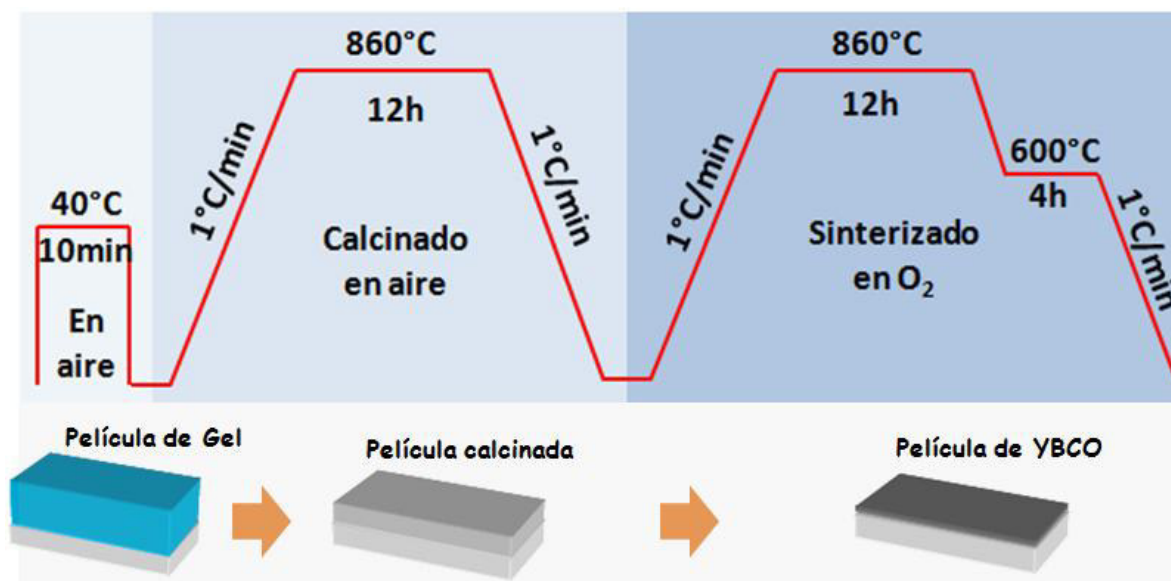


Figura 4.3 Tratamientos térmicos de secado, calcinado y sinterizado de la muestra.





Figura 4.4 Horno Tubular LENTON LTF-PTF. Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, UNMSM.



## 5 Caracterización de las capas de YBCO sobre YSZ

### 5.1 Análisis por Difracción de rayos-X

Para el estudio de la cristalización, así como la presencia de fases en la muestra, se recurrió a la DRX. Se usó el difractómetro *Bruker AXS Modelo D8 FOCUS* (figura 5.1) en geometría  $\Theta$ - $2\Theta$  con un paso de  $0,02^\circ$  ( $\Delta\Theta$ ) y tiempo de paso 3 segundos en el intervalo  $8^\circ$ - $80^\circ$  ( $2\Theta$ ).



Figura 5.1 Difractómetro Bruker AXS Modelo D8 FOCUS

La figura 5.2 muestra el patrón de DRX de la película YBCO preparada a  $860^\circ\text{C}$ . Se observa la presencia en color rojo de los picos (003), (004), (005), (006) y (007) correspondientes a la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , revelando un crecimiento preferencial en la dirección (001). Dos reflexiones fuertemente intensas pertenecientes al sustrato YSZ son mostradas en  $35.02^\circ$  y  $73.92^\circ$ , pertenecientes a las reflexiones (002) y (004) respectivamente. Se observa la presencia de la fase secundaria  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211, PDF 78-1719 [45,46]) con reflexiones en  $26.02^\circ$ ;  $29.96^\circ$ ;  $30.62^\circ$ ;  $31.72^\circ$  y  $40.8^\circ$ . También el CuO y  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se encuentran presentes como fases secundarias, debido a inhomogeneidades en la solución precursora que terminaron como óxidos en el proceso de sintetizado. Los picos pertenecientes a estas fases se encuentran alrededor de  $37.24^\circ$  y  $58.52^\circ$  (para el CuO) y  $43.26^\circ$  (para el  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

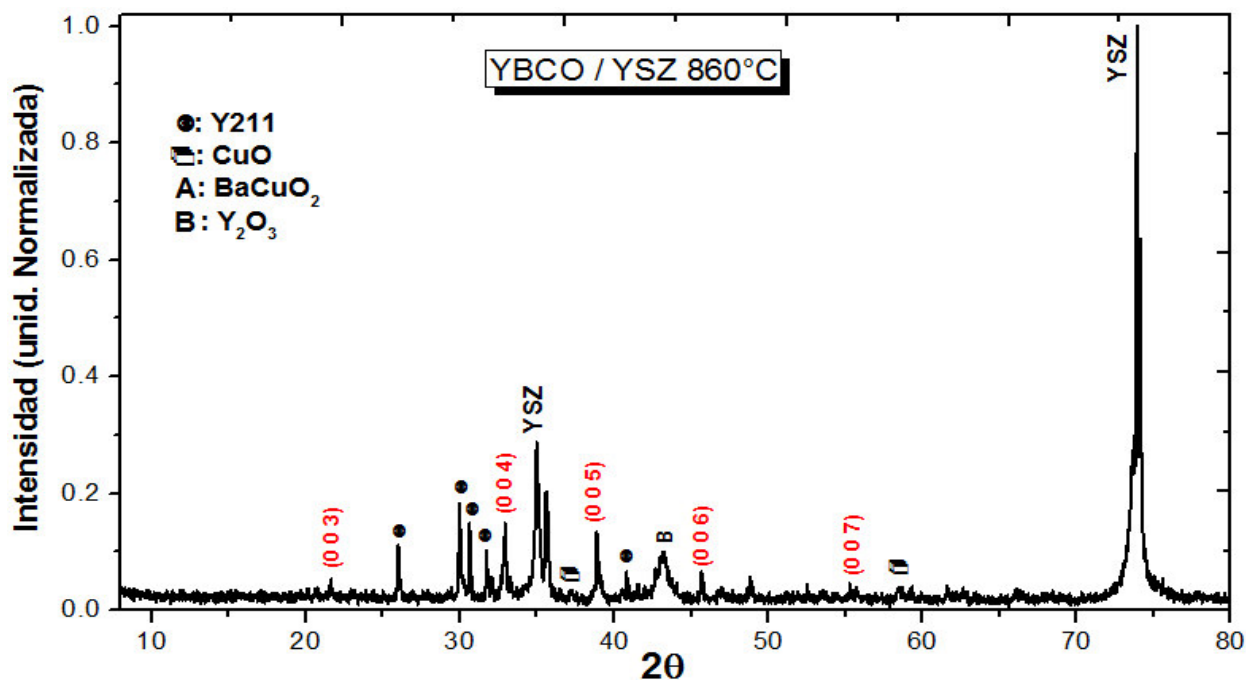


Figura 5.2 Patrón DRX para la muestra YBCO/YSZ cristalizada a 860°C.

En la figura 5.3 se observa el patrón DRX con intensidad en escala logarítmica, esto a fin de apreciar con mayor claridad las reflexiones antes señaladas, las cuales para la anterior figura eran relativamente poco intensas debido a la fuerte intensidad del pico (004) del sustrato YSZ.

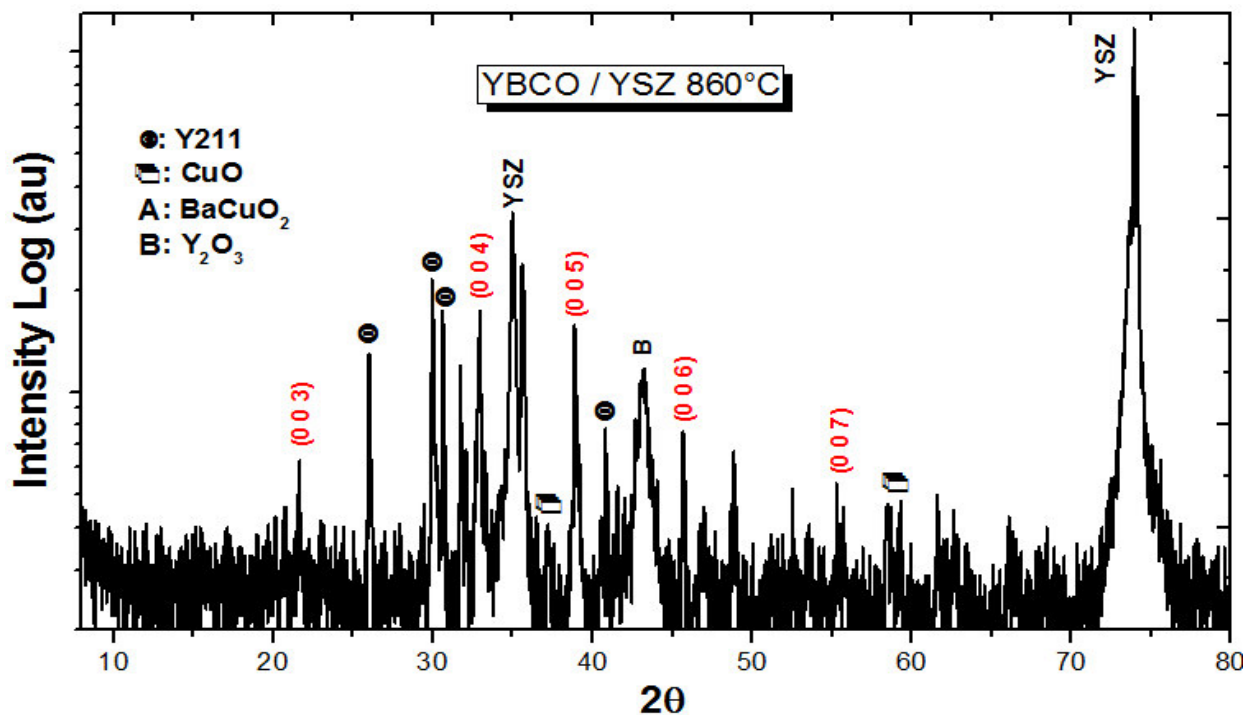


Figura 5.3 Patrón DRX YBCO/YSZ en escala de intensidad logarítmica.

Tomando el pico (005) podemos calcular el diámetro de cristalito, esto considerando que tenemos una película granular y no laminar, como se observará más adelante con Microscopía óptica. El cálculo de diámetro de cristalito de YBCO se realiza mediante la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.96 \lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta)} \quad (5.1)$$

donde  $\theta = 19.52^\circ$  para la reflexión (005) y la longitud de onda de rayos-X es  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  con radiación Cu K $\alpha$ . De aquí se tiene, que el diámetro medio de cristalito de YBCO para la reflexión (005) es de 56 nm.

## 5.2 Análisis por Microscopía Óptica

El estudio cualitativo de la morfología superficial se realizó mediante imágenes obtenidas de un Microscopio óptico de la compañía NIKON modelo ME600L, mostrado en la figura 5.4, donde se estudiaron las imágenes obtenidas comenzando con un área de  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  y realizando aumentos de 5X, 10X, 20X, 50X, y 100X, denotados en las imágenes como (a), (b), (c), (d), (e) y (f), respectivamente.



Figura 5.4 Microscopio óptico marca NIKON ME600L.

Se puede apreciar en las figuras 5.5 (a) y (b) la presencia del sustrato YSZ, es decir, durante el proceso de sintetizado de las capas no se logró recubrir todo el sustrato con la solución precursora, o en algunas áreas de éste se encontraba una mayor concentración de ácido oxálico y alcohol etanol, los cuales se disiparon completamente durante los tratamientos térmicos, dejando zonas descubiertas como se puede apreciar. De esto se puede desde ya concluir que, si bien es cierto a primera vista la deposición y recubrimiento del sustrato fue buena con la pipeta Fisher, a nivel microscópico tenemos una deposición



irregular, lo cual sin embargo no afecta la superconductividad como veremos más adelante. En las figuras 5.5 (c), (d) y (e) se confirma la composición granular de la película.

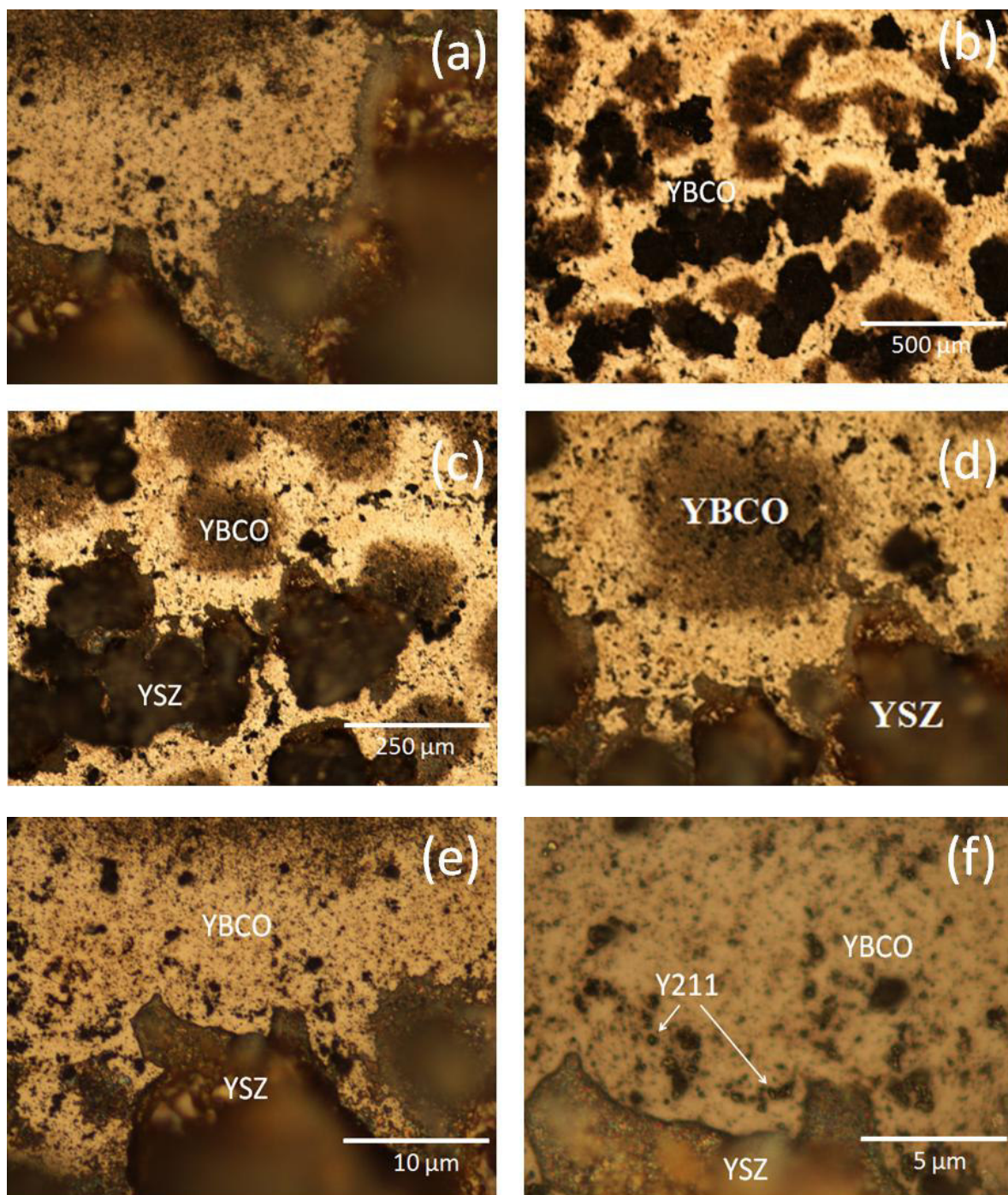


Figura 5.5 Imágenes ópticas con aumentos 5X, 10X, 20X, 50X, y 100X.

A un aumento de 100X, mostrado en (f), se observa la presencia de manchas de tonalidad verde pertenecientes a la llamada fase verde Y211, lo cual corrobora la DRX,

donde ya se había advertido de su presencia. Esta coincidencia resulta alentadora considerando que la DRX es una técnica estadística mientras que la microscopía óptica de observación indirecta. Sin embargo cabe señalar que la presencia de estas manchas verdes puede ser debida, en menor medida, a la presencia de CuO.

### 5.3 Análisis por Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El estudio de la rugosidad en la película de YBCO/YSZ se realizó mediante un microscopio de Fuerza Atómica (MFA) Nanoscope Dimension 3100 de la compañía Digital Instruments en modo tapping. Los datos por MFA fueron analizados con ayuda del software WSxM 3.1 [47].

En la figura 5.7 (a) se observa la medición con AFM del sustrato antes de la deposición, mientras que en (b) se observa la película de YBCO ya depositada. Se observa que la película es a primera vista mucho más rugosa que el sustrato, además de ser muy inhomogéneo; esto último ya se había observado en microscopía óptica. Los resultados cuantitativos de la caracterización mediante AFM se resumen en la Tabla 5.1. La rugosidad media ( $R_a$ ), es entendido como la medida aritmética de la diferencia de alturas en cada punto  $Z_i$  respecto a la altura media  $\bar{Z}$  (figura 5.6):

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (5.2)$$

Del mismo modo, la Rugosidad Cuadrática media (RMS) es definido como la raíz cuadrada del valor medio de la diferencia cuadrática de la altura en cada punto respecto a la altura media:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (5.3)$$

Finalmente, se tiene la distancia Pico a Valle (P-V), definido como su nombre indica, como la media de las distancias de las alturas máximas (picos) respecto a las alturas menores (valle). En algunos casos esta medida da una idea del valor de espesor de la capa depositada.

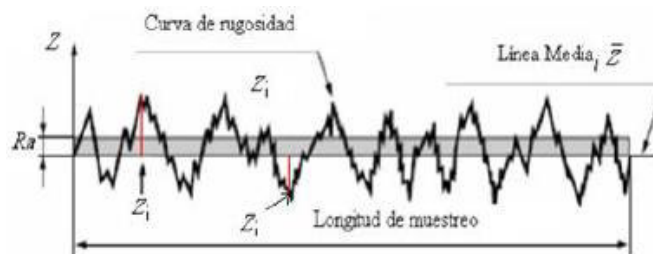


Figura 5.6 Parámetros de la rugosidad.

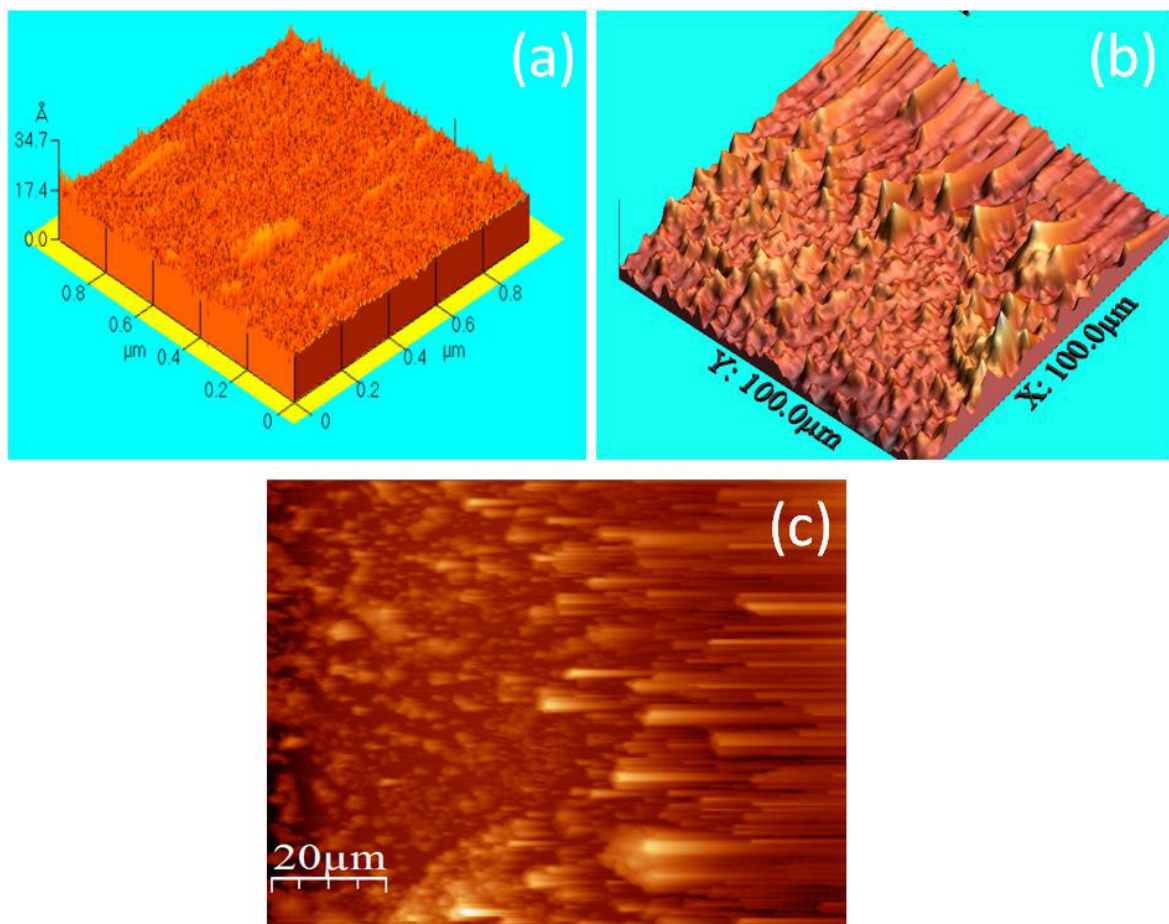


Figura 5.7 Mediciones MFA para la muestra YBCO/YSZ. (a) Topografía de la superficie del sustrato YSZ. (b) Topografía de la superficie de la muestra YBCO obtenido en este trabajo. (c) Imagen en 2 dimensiones de la muestra.

De aquí se puede corroborar la gran diferencia de rugosidad del sustrato respecto a la capa+sustrato del cual hablábamos líneas arriba: La rugosidad media para el sustrato es del orden de nanómetros (nm), mientras que después de la deposición se tiene que la rugosidad está en el orden de las micras ( $\mu\text{m}$ ).

Finalmente, una vista 2D de la rugosidad de la capa puede verse en (c), donde ya se puede notar la inhomogeneidad en el filme.

	YSZ	YBCO/YSZ
<b>Rugosidad Media (<math>R_a</math>)</b>	0,5nm	0,2197 $\mu\text{m}$
<b>Rugosidad Media Cuadrática (RMS)</b>	0.8nm	0,2939 $\mu\text{m}$
<b>P-V</b>	3,5nm	3,0525 $\mu\text{m}$



Tabla 5.1 Valores obtenidos mediante el software WSxM 3.1.

## 5.4 Susceptibilidad Magnética

El estado superconductor de la muestra fue estudiado a partir de medidas de Susceptibilidad magnética vs Temperatura en un DC *Magnetic Property Measurement System* (DC-MPMS-SQUID) de la compañía Quantum Design, mostrado en la figura 5.8. Se realizaron mediciones en los modos *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC) a campo magnético externo de 100 Oe a fin de detectar el apantallamiento de campo y efecto Meissner, respectivamente.

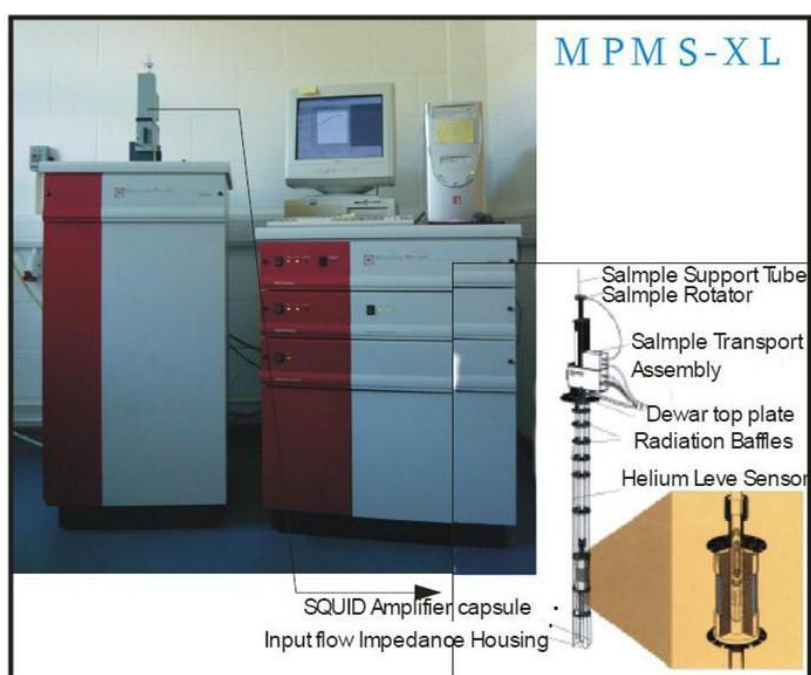


Figura 5.8 DC *Magnetic Property Measurement System*, de la compañía Quantum Design. Laboratorio Cavendish, Universidad de Cambridge. [54].

Como la susceptibilidad es medida en todo el volumen de la muestra, se debe tener en cuenta también a las otras fases secundarias detectadas por DRX. Sin embargo, estas fases no son superconductoras por lo que no contribuyen significativamente a la señal diamagnética, salvo la fase de  $\text{BaCuO}_2$  que se reporta que decrece la señal diamagnética.

En la figura 5.9 se observa la respuesta magnética de la muestra frente al campo magnético externo de 100 Oe. Se observa una señal con susceptibilidad negativa propio de los superconductores (diamagnetismo), en donde la temperatura crítica superconductora tiene un valor de 90 K muy cercano a lo referenciado cuando el dopaje de oxígeno es

altamente controlado durante la síntesis ( $T_c = 93$  K). En la figura 5.10 se grafica la primera derivada de la susceptibilidad a fin de corroborar el valor de  $T_c$  antes mencionado.

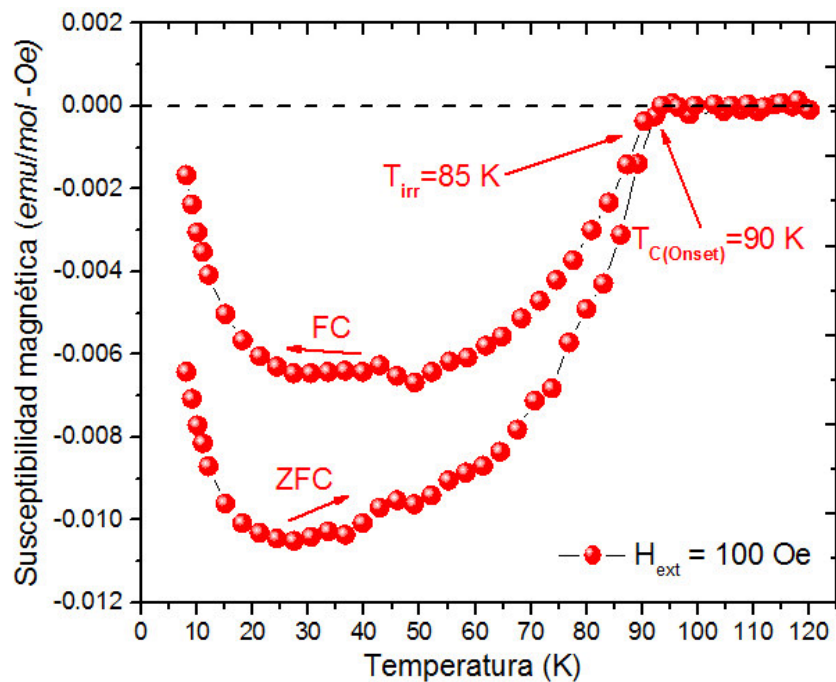


Figura 5.9 Respuesta diamagnética obtenida de la muestra YBCO/YSZ bajo un campo magnético externo de 100 Oe, donde se evidencia el carácter superconductor de la misma.

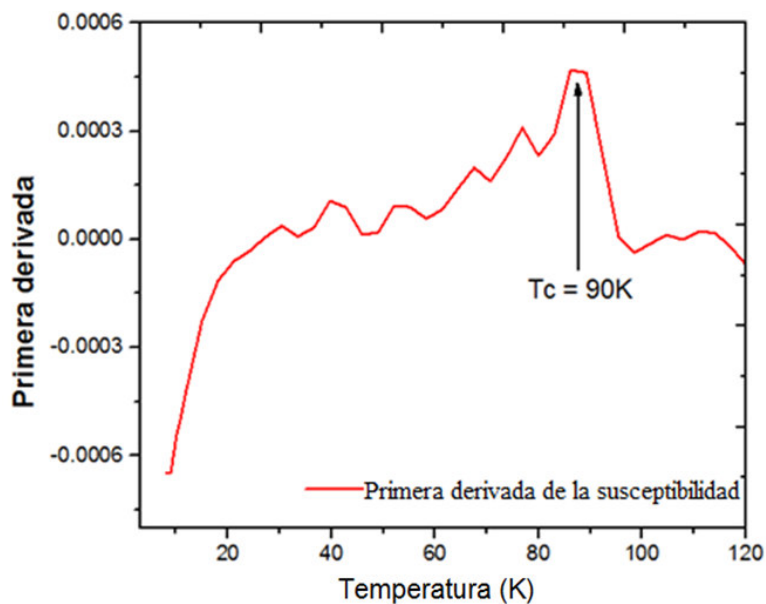


Figura 5.10 Primera derivada de la susceptibilidad magnética obtenida en el MPMS.



Se observa además que la muestra exhibe una Temperatura de Irreversibilidad ( $T_{irr}$ ) de 85 K. Esta temperatura es definida como el punto en el cual las líneas de señal ZFC y FC se separan y su valor depende directamente del campo magnético aplicado, para este caso 100 Oe.

## 5.5 Cálculo de la concentración de huecos por ión de Cu

Es conocido que el YBCO puede existir en dos diferentes estructuras (tetragonal y ortorrómbica), dependiendo del contenido de oxígeno y orden de los átomos de oxígeno en el plano basal CuO, como se observa en la figura 5.11.

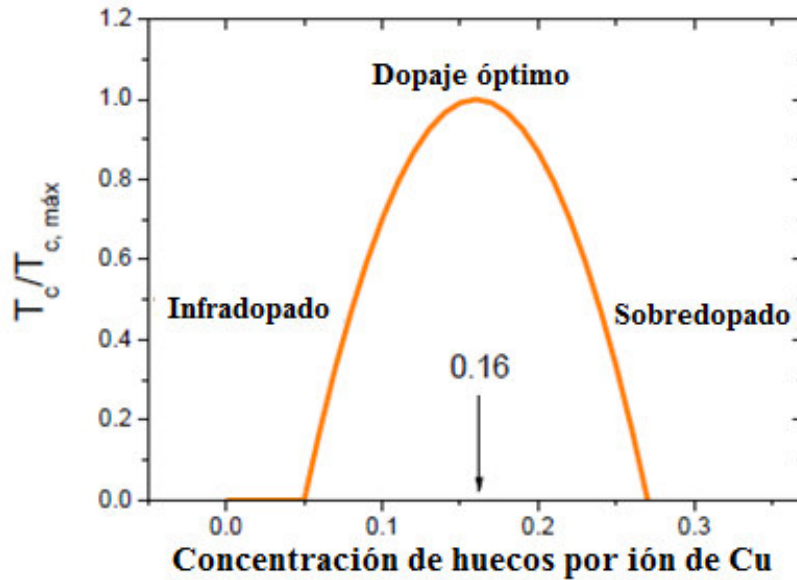


Figura 5.11 Concentración de huecos por ión de Cu. (Adaptación referencia 51).

Donde se relaciona la concentración de huecos que transportan la corriente superconductora con la razón  $T_c/T_{c, \text{máx}}$ . De aquí, haciendo uso del valor de temperatura crítica obtenido anteriormente, podemos calcular la concentración de huecos por ión de Cu en nuestra muestra, haciendo uso de la relación empírica para los cupratos superconductores [48]:

$$T_c/T_{c, \text{máx}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (5.4)$$

Donde los valores ideales de concentración de huecos por ión de Cu y  $T_c$  son 0.16 y 93K, respectivamente. Por lo tanto para nuestra muestra con  $T_c = 90K$  se tiene una concentración de huecos por ión de Cu  $p = 0.18$ . Esto se puede entender como una oxidación de la muestra mayor a lo ideal, donde hubiésemos obtenido  $T_{c, \text{máx}}$ . Las posibles razones de esta mayor oxidación pueden ser en principio, que durante el tratamiento térmico de sinterizado

en ambiente oxidante se realizó una re-oxigenación a 600°C y segundo, para este trabajo el flujo de oxígeno en el sinterizado no fue controlado de manera precisa.

## 5.6 Espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDX)

Para complementar los datos obtenidos mediante Microscopía óptica, se realizan mapeos EDX a fin de observar la distribución de los elementos Y, Ba, Cu, O, Zr que componen la capa+sustrato. El análisis fue realizado usando un X-MAX (80 mm<sup>2</sup>) de la compañía Oxford Instruments; con un voltaje de aceleración de 10 kV. Una región arbitraria sobre la superficie de la muestra puede verse en la figura 5.12.

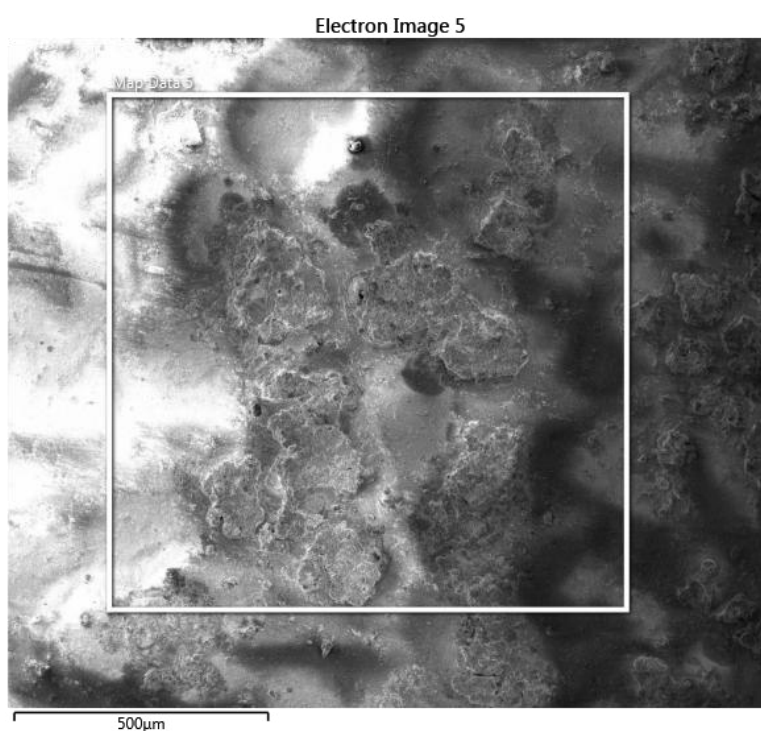


Figura 5.12 El recuadro señala la imagen superficial tomada por MEB de la muestra YBCO/YSZ.

Los resultados de la composición química de esta zona son mostrados en la figura 5.13. Puede observarse el mapeo mediante las distintas energías de las cuales está compuesta la muestra. Se logra apreciar que las islas estudiadas están recubiertas por átomos de Ba, O y C; este último en principio no fue detectado en alguna fase secundaria durante las mediciones DRX. De estos 3 compuestos que recubren las islas se puede sospechar que es debido a la presencia de la fase secundaria BaCO<sub>3</sub>, la cual como señalamos antes se presenta durante la síntesis de películas de YBCO usando acetatos para la preparación de la solución precursora. Sin embargo, la presencia de C puede ser también por el pobre vacío de  $\sim 10^{-1}$  mbar utilizado al momento de la medición.

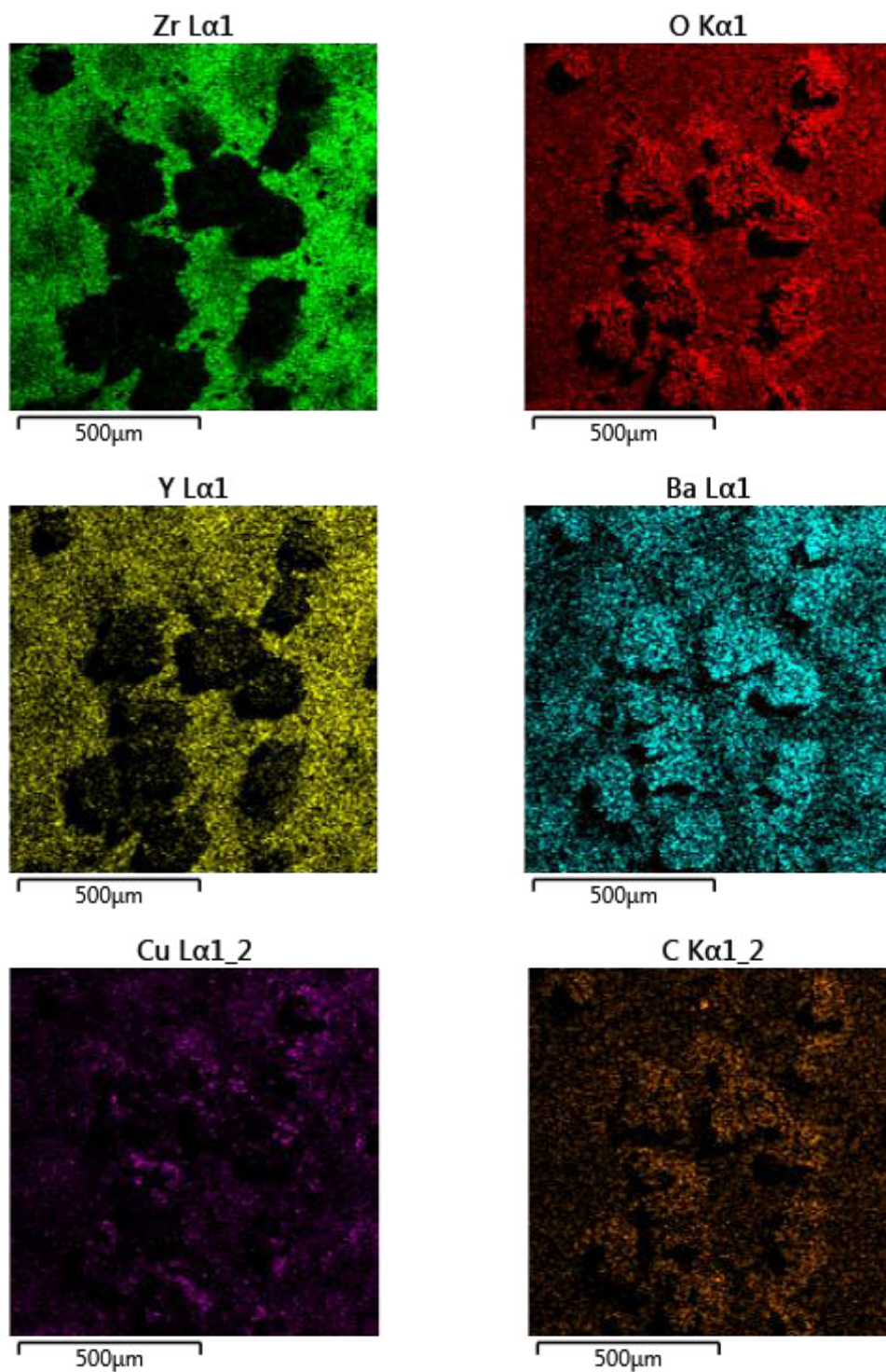


Figura 5.13 Mapeo EDX obtenido por las energías  $K_{\alpha}$  y  $L_{\alpha}$  de los distintos átomos que componen la muestra YBCO/YSZ.

Se observa además la presencia de átomos de Zr, perteneciente claramente al sustrato YSZ. Esto puede entenderse observando los resultados de Microscopía óptica, donde ya se había dado cuenta de una deposición inhomogénea con exposición del sustrato en algunas zonas. En la figura 5.14 puede observarse la composición química de la muestra. De acuerdo a esto se tiene un relativo mayor porcentaje de Ba (~35%), además los porcentajes de átomos de Cu, Y, O y Zr son 7, 10, 20 y 30% aproximadamente. Se observa además que el porcentaje de C en la muestra es muy pequeño comparado con los demás elementos observados.

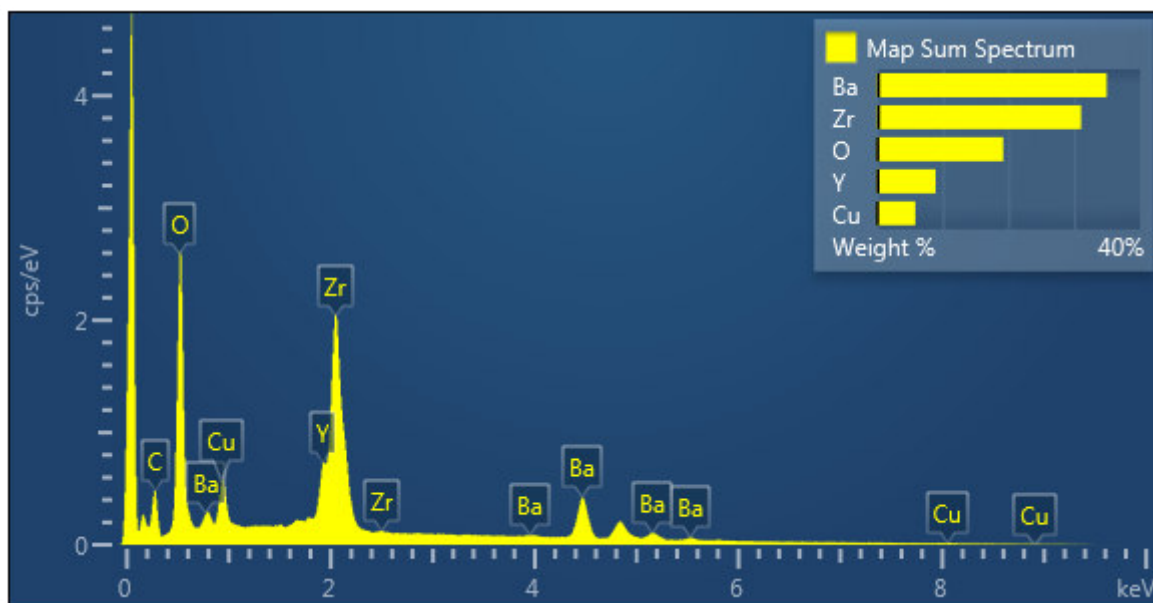


Figura 5.14 Composición química de la muestra.

## 6 Estudio de la textura fuera-del-plano

### 6.1 Cálculo del índice de textura

La fracción de granos orientados en el eje-c ( $f_c$ ) de la fase superconductora en la película YBCO puede ser calculada mediante la ecuación [49]:

$$\frac{I^{005}}{I^{200}} = \frac{f_c \cdot I_{stand}^{005}}{(1 - f_c) I_{stand}^{200}} \quad (6.1)$$

la cual relaciona las intensidades de los picos (005) y (200) obtenidas por DRX en nuestra muestra texturada con respecto a intensidades aleatorias de los perfiles del YBCO en polvo (PDF 40-159); obteniéndose así un valor  $f_c = 0,91$ . Es decir, cerca del 90% de los granos superconductores han seguido la orientación preferencial dada por el sustrato que representa una buena textura fuera-del-plano (uniaxial) de la película.

### 6.2 Mediciones $\omega$ -scan

Seguidamente un cálculo de la desviación de los cristalitas texturados fuera-del-plano respecto a la dirección normal al sustrato se realizó mediante mediciones  $\omega$ -scan alrededor de la reflexión (005) en  $2\theta \sim 38.52^\circ$ . Un esquema de esta medición se puede observar en la figura 6.1.

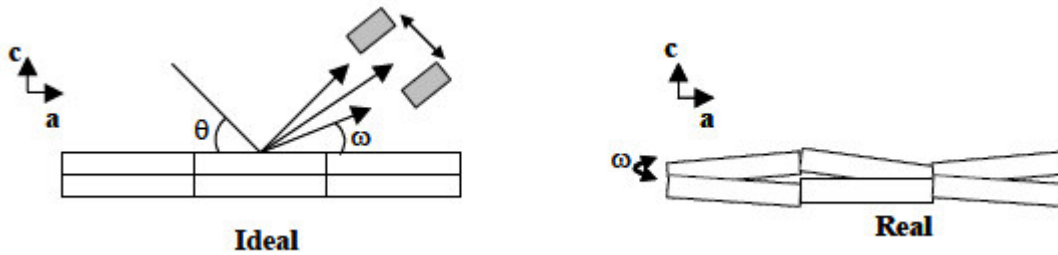


Figura 6.1 Medición del ángulo de inclinación  $\omega$ . [53].

La elección de esta reflexión en particular obedece a su relativa alta intensidad y lejanía angular respecto a reflexiones pertenecientes a fases secundarias que podrían alterar la medida. Se observa en la figura 6.2 la presencia de tres regiones o distribuciones de granos texturadas con diferentes grados de desviación respecto a (005). Es decir, que la textura fuera-del-plano de granos orientados eje-c de 91% está compuesto por estas tres distribuciones. El valor de la desviación angular respecto a la reflexión (005) está dado por el ancho a media altura (*full width half maximum*, FWHM); siendo el valor para cada región texturada  $9.0^\circ$ ,  $6.0^\circ$  y  $0.4^\circ$ . La distribución de granos con  $\Delta\omega \sim 0.4^\circ$  es la más próxima a la interfase capa-sustrato debido a la fuerte influencia del sustrato en el crecimiento ordenado. Es de esperar que las capas superconductoras más superficiales sean representadas por la distribución con  $\Delta\omega \sim 9.0^\circ$ , donde el crecimiento ordenado en el eje-c no ha prevalecido.

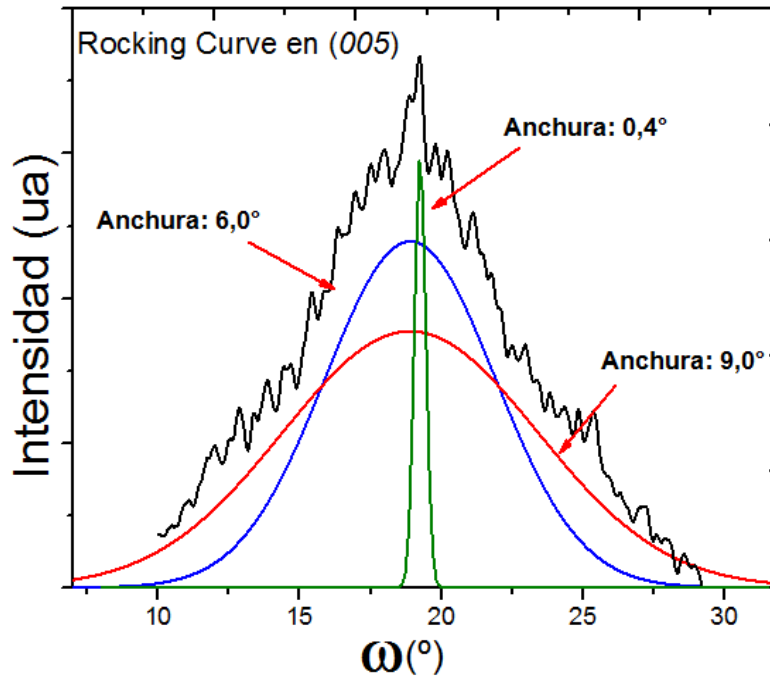


Figura 6.2 Medición  $\omega$ -scan sobre el pico (005). Se observa la presencia de 3 regiones texturadas

Se puede esbozar este resultado como se muestra en la figura 6.3, donde la región de granos con ángulo de inclinación  $\Delta\omega \sim 0.4^{\circ}$  toma como referencia en su crecimiento al sustrato y a la interfase capa-sustrato, donde la epitaxia es intensa. La región de granos texturados con  $\Delta\omega \sim 9.0^{\circ}$  es epitaxialmente guiado por la región intermedia de color rojo en el grafico, y ya no prevalece la fuerte influencia del sustrato; es aquí la causa de su mayor inclinación respecto al eje-c.

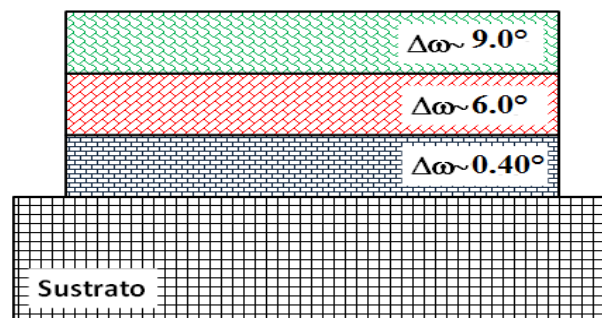


Figura 6.3 Esquema de la sección transversal de la posible textura fuera-del-plano de un cristalito de YBCO, donde se ha exagerado la inclinación de dos últimas familias de granos con respecto al sustrato.

Estos resultados son entendibles considerando que la muestra no es una película muy delgada donde las capas más superficiales se encuentran aun próximas al sustrato y por tanto



son aun fuertemente influenciadas epitaxialmente por éste. Es decir, la muestra adoptó una forma de multicapas desde que se repitió 7 veces el depositado/secado, tal como se mencionó en la parte experimental.

## 6.3 Mediciones magnéticas

Se realizaron mediciones de Susceptibilidad magnética a campos magnéticos externos de 50, 100, 300 y 500 Oe; siendo los campos colocados tanto paralela como perpendicularmente a la muestra. Se observa una relativa mayor respuesta magnética del material cuando el campo aplicado es perpendicular al material, es decir orientado en el eje-c, con respecto a la respuesta magnética del material cuando el campo aplicado se encuentra orientado paralelamente al sustrato.

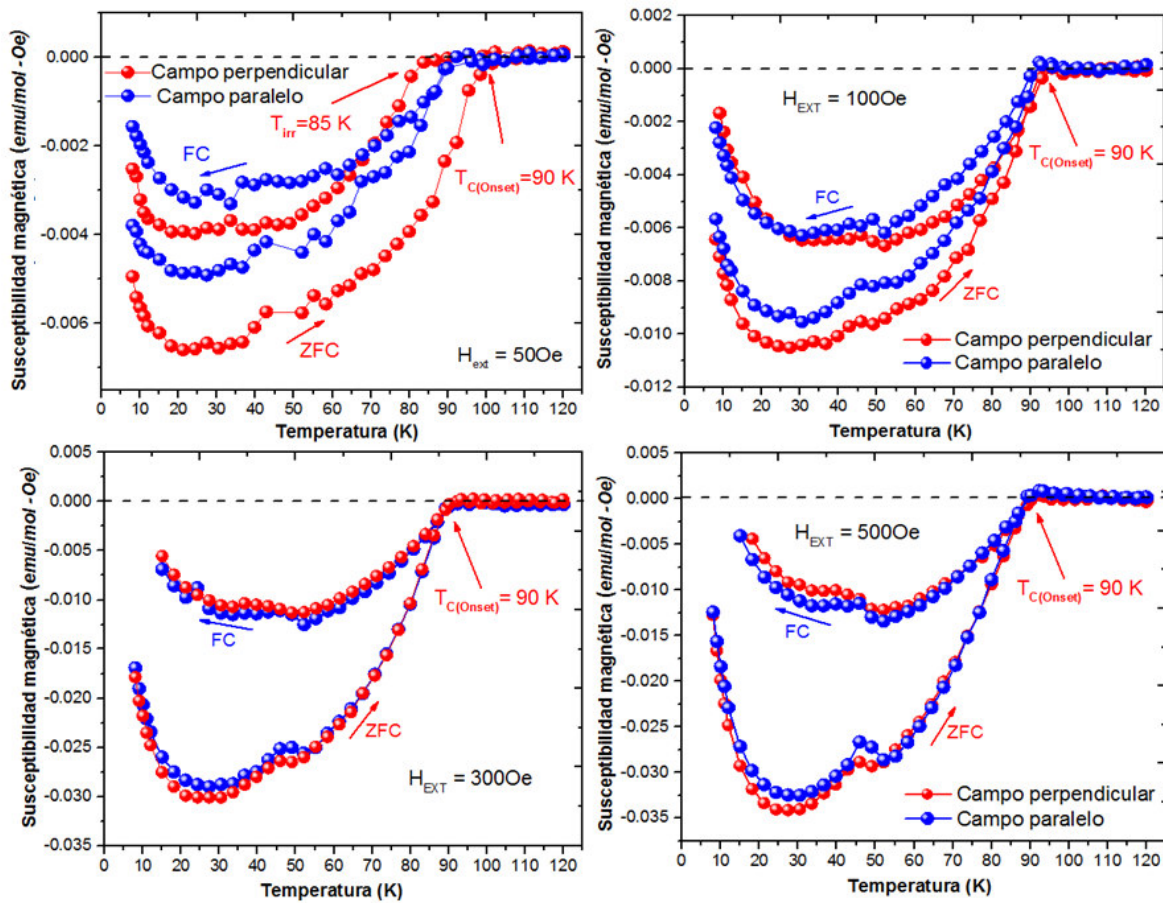


Figura 6.4 Susceptibilidad magnética a diferentes campos externos aplicados paralela y perpendicularmente al sustrato.

Estas diferencias en la respuesta magnética son observadas para los 4 campos magnéticos externos aplicados, siendo más notoria la diferencia cuando el campo aplicado es menos intenso, mientras que a campos magnéticos aplicados de mayor intensidad (300 y 500 Oe) la susceptibilidad es casi independiente de la dirección en que se aplique el campo

externo. De estas observaciones se puede concluir que existe un ordenamiento en el material que lo vuelve anisotrópico magnéticamente.

Para poder entender estos resultados se puede pensar a los cristalitos que componen la muestra como pequeños dipolos teniendo momentos magnéticos como se observa en la figura 6.5. De mediciones de DRX y  $\omega$ -scan es ya sabido que estos cristalitos han crecido ordenadamente en la dirección del eje-*c*, por lo que tomaremos a los momentos magnéticos como orientados casi en su totalidad en el eje-*c*.

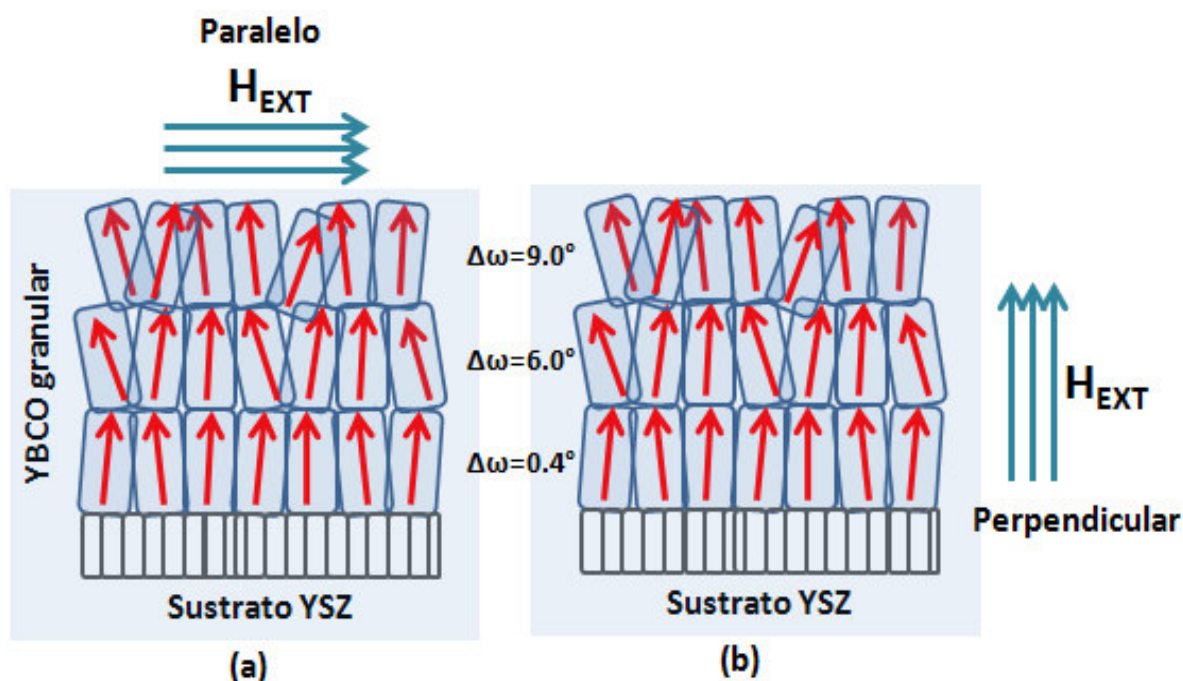


Figura 6.5. Ordenamiento de los momentos magnéticos de los cristalitos de YBCO. La respuesta magnética se obtiene aplicando un campo magnético (a) y paralelo (b) perpendicular.

Al aplicarle un campo relativamente débil (50 Oe) resulta lógico pensar que dichos momentos responderán más intensamente si aplicamos el campo en la misma dirección de su ordenamiento (figura 6.5 (b)), que si el campo es aplicado perpendicularmente a la dirección de ordenamiento, es decir, paralelo al sustrato (figura 6.5 (a)). Sin embargo, si aumentamos gradualmente la intensidad del campo magnético externo, es de esperar que este campo ejerza una fuerza de torque mayor que obligue a los momentos a orientarse en su dirección, en este sentido el ordenamiento de los momentos magnéticos a lo largo del eje-*c* no prevalece sobre la fuerza generada, y los dipolos tienden a orientarse en la dirección del campo aplicado. Esto último permite explicar el porqué conforme hemos aumentado la intensidad del  $H_{EXT}$  la diferencia de respuesta magnética en ambas direcciones de campo se aproximan, mientras que para un campo débil la diferencia se acentúa (prevalece el ordenamiento epitaxial sobre la fuerza de torque magnético).



Cabe resaltar que el ángulo medio que hacen los momentos magnéticos con el eje- $c$  es justamente el ángulo promedio  $\omega$  que se encontró en mediciones Rocking Curves. En la figura 6.5 se observan 3 capas de cristalitos YBCO con diferentes grados de inclinación.

## 7 Comparación de capas YBCO crecidas sobre los sustratos SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> e YSZ

### 7.1 Análisis por Difracción de rayos-X

Para la comparación de las muestras a nivel de cristalización y presencia de fases, se recurrió a la DRX. Se usó el difractómetro *Bruker AXS Modelo D8 FOCUS* en geometría  $\Theta$ - $2\Theta$  con un paso de  $0,02^\circ$  ( $\Delta\Theta$ ) y tiempo de paso 3 segundos en el intervalo  $8^\circ$ - $80^\circ$  ( $2\Theta$ ) para las 3 muestras. Los sustratos son crecidos en la dirección ( $h00$ ).

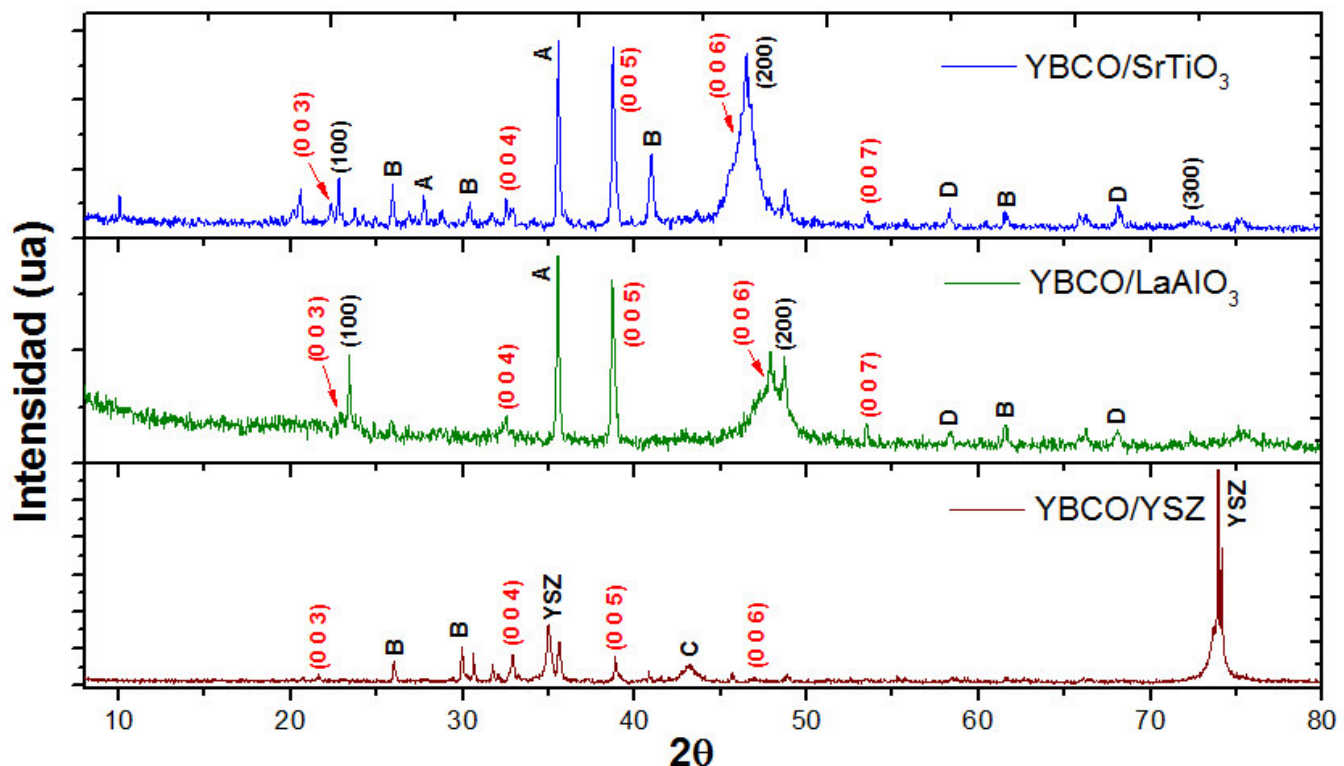


Figura 7.1 Difractogramas del YBCO sobre los sustratos SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub> e YSZ.

$$A = \text{CuO}$$

$$C = \text{Y}_2\text{O}_3$$

$$B = \text{Y}_2\text{O}_3$$

$$D = \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$$

En la figura 7.1 se tiene la comparación de los difractogramas obtenidos para cada sustrato. Se logra observar a primera impresión la mayor intensidad de las reflexiones de los picos de YBCO (en color rojo) para los sustratos de SrTiO<sub>3</sub> y LaAlO<sub>3</sub>, además que en estos últimos ya es notoria a simple vista la presencia del pico (007). Esto en parte puede deberse a la fuerte intensidad de los picos de YSZ, concretamente del pico (400) ubicado en  $73,92^\circ$

(2 $\theta$ ). Además se detecta la presencia de la fase CuO en los primeros 2 sustratos, esto debido posiblemente a inhomogeneidades durante la preparación de la solución precursora.

Se puede observar lo fino que se obtiene el pico (005) para los 2 primeros sustratos, lo que ya nos da una idea que para estos casos las mediciones de Rocking Curves sobre el pico (005) resultaran con menos ruido. Para el caso del filme con sustrato YSZ se tiene que el pico (005) se encuentra relativamente próximo a la reflexión (200) del YSZ, lo que podría alterar la medición de Rocking Curve, debido a que los picos de YSZ son fuertemente epitaxiales.

Cabe resaltar que para ninguno de los 3 resultados se observa la presencia de reflexiones del tipo ( $h00$ ) y/o ( $0k0$ ), que hubieran dado cuenta de la presencia de una textura biaxial; se puede concluir que independientemente del sustrato utilizado la textura en los filmes resultó uniaxial.

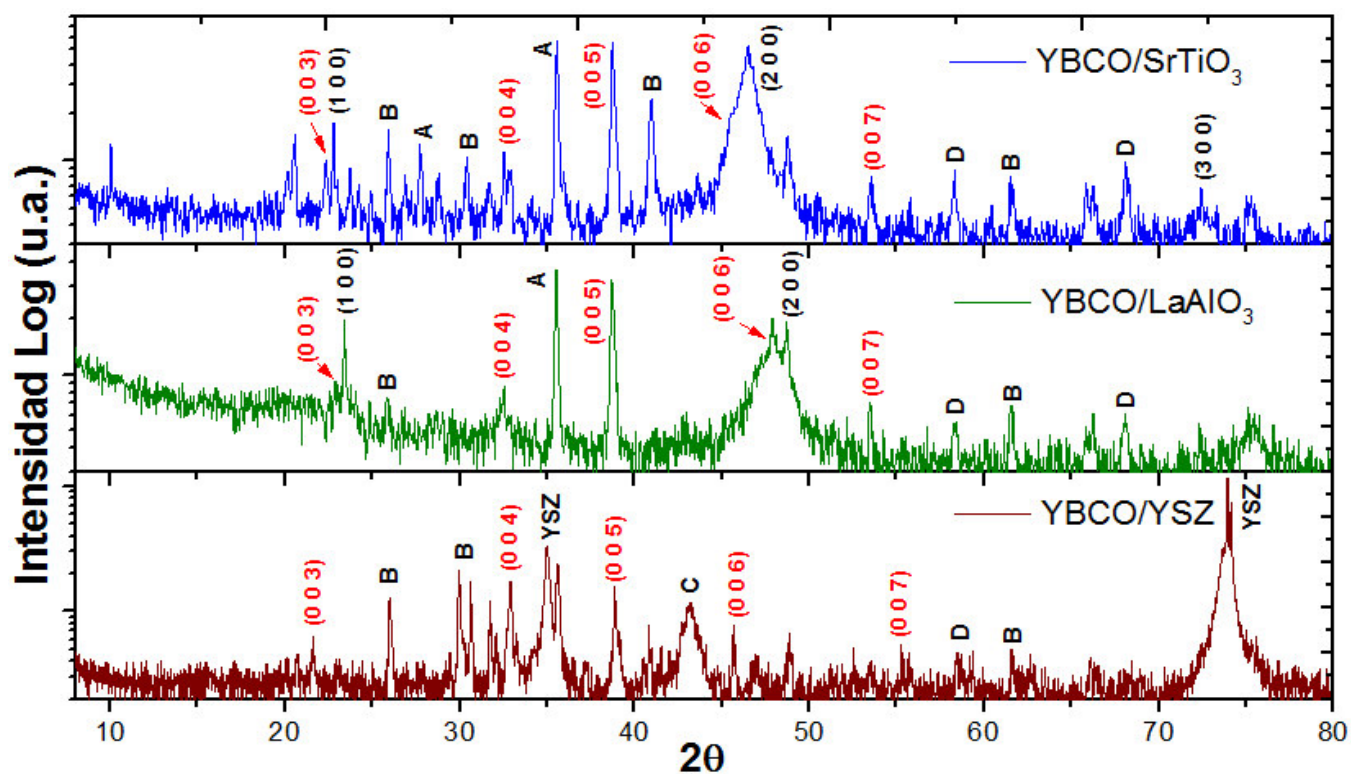


Figura 7.2 patrones DRX con el eje de intensidades en escala logarítmico.

Para una mejor observación de las reflexiones graficamos los difractogramas con el eje de intensidades en escala logarítmico, como se observa en la figura 7.2. Para el caso del filme de YBCO sobre el sustrato YSZ ya es posible observar la presencia de la reflexión superconductora (007).

A este nivel de resultados DRX no es posible hablar cuantitativamente sobre las fases o en cual sustrato se presenta una mayor/menor cantidad de fases secundarias. Aquí se

requeriría del método de refinamiento Rietveld. Sin embargo líneas arriba ya se dio una breve discusión cualitativa sobre la comparativa de estos resultados.

Con los resultados de DRX se puede calcular, mediante la fórmula de Scherrer, el diámetro medio de cristalito para las 3 muestras. Se realizará el cálculo solo en las reflexiones (005). El resultado es mostrado en la tabla 7.1.

YBCO/	SrTiO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	YSZ
Diámetro D	53nm	59nm	56nm

Tabla 7.1 Valores de diámetro de cristalito para cada muestra por DRX.

## 7.2 Índice de textura fuera-del-plano

De los resultados DRX mostrados anteriormente se puede realizar el cálculo del Índice de textura utilizando la fórmula 6.1 que relaciona intensidades de las reflexiones (005) y (200). Los resultados son representados en la tabla 7.2, donde se puede concluir que el filme de YBCO crecido sobre YSZ presenta un mayor porcentaje de granos crecidos epitaxialmente (91%), mientras que para los sustratos de SrTiO<sub>3</sub> y LaAlO<sub>3</sub> se tiene 88% y 81%, respectivamente. Análogo al capítulo anterior, se considera que el porcentaje de granos restantes tuvo un crecimiento aleatorio.

Muestra	$f_c$
YBCO/ SrTiO <sub>3</sub>	0.88
YBCO/LaAlO <sub>3</sub>	0.81
YBCO/YSZ	0.91

Tabla 7.2 Índices de textura obtenidos para cada filme.

## 7.3 Mediciones $\omega$ -scan

Se realiza la medición estadística de la inclinación media de los cristalitos de YBCO sobre el eje-c para los 3 sustratos. Esta medición solo se realiza sobre el porcentaje de cristalitos que crecieron epitaxialmente, sin tomar en consideración los granos superconductores con crecimiento aleatorio. La medición de  $\omega$ -scan se realizó sobre la reflexión (005) para los 3 casos, a un paso de 0,02° ( $\Delta\theta$ ) y tiempo de paso 6 segundos. Los resultados son exhibidos en la figura 7.3.

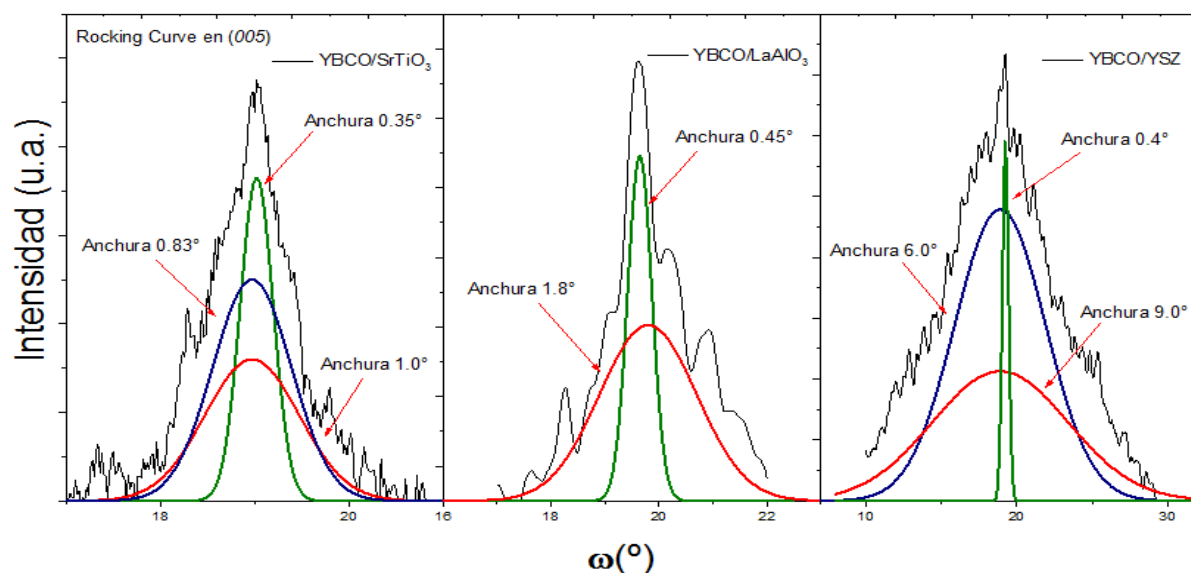


Figura 7.3 Medidas  $\omega$ -scan para los filmes de YBCO sobre  $\text{SrTiO}_3$ (a),  $\text{LaAlO}_3$  (b) y YSZ (c).

Se logra observar una menor inclinación de los cristalitas de YBCO respecto al eje-c para la muestra YBCO/ $\text{SrTiO}_3$  (figura 7.3 (a)), sin embargo como se obtuvo líneas arriba, 88% de los granos de YBCO son texturados frente al 91% de cristalitas texturados fuera-del-plano que presenta la muestra crecida sobre YSZ. Para la muestra YBCO/ $\text{LaAlO}_3$  se tienen solo 2 regiones de granos de YBCO con distintas inclinaciones (figura 7.3 (c)). Es en esta muestra donde los cristalitas próximos a la interfase capa-sustrato se encuentran relativamente más desviados ( $\Delta\omega \sim 0.45^\circ$ ). Análogamente como se hizo antes, estos resultados pueden graficarse como se observase en la figura 7.4 para un mejor entendimiento de resultados.

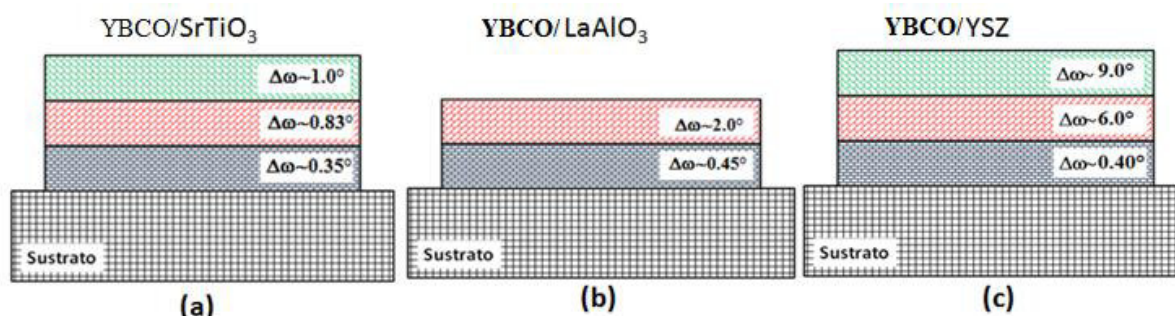


Figura 7.4 Esquema de las regiones de cristalitas YBCO con distintos grados de inclinación para los filmes de YBCO sobre  $\text{SrTiO}_3$ (a),  $\text{LaAlO}_3$  (b) y YSZ (c).

La diferencia en la inclinación de los cristalitas de YBCO en cada sustrato se puede entender recordando que la textura depende del parámetro de red del sustrato: mientras este parámetro sea más próximo al del YBCO ( $a \sim 3.9\text{\AA}$ ), los cristalitas crecerán con menor inclinación respecto al eje-c y mejor ordenados. Los parámetros de red para cada sustrato se resumen en la tabla 7.3.



	SrTiO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	YSZ
<b>Parámetro de Red “a”</b>	3.905 Å	3.821 Å	5.12 Å
<b><math>\Delta\omega</math></b>	0.35°, 0.83°, 1.0°	0.45°, 2.0°	0.40°, 6.0°, 9.0°

Tabla 7.3 Parámetros de red para cada sustrato utilizado y angulos  $\Delta\omega$  obtenidos respectivamente.

Considerando los parámetros de red, se encuentra justificación al porqué los ángulos de inclinación  $\Delta\omega$  para YBCO/YSZ son grandes en relación a los otros 2 sustratos: La diferencia del parámetro de red del YBCO y el sustrato YSZ es de 1.22Å, lo que ocasiona que los cristalitos de YBCO que crecen sobre él no sigan un crecimiento tan ordenado respecto al eje de textura como lo siguieron cuando el sustrato era SrTiO<sub>3</sub> y LaAlO<sub>3</sub>, con diferencias en el parámetro de red respecto al YBCO de 0.005Å y 0.121Å, respectivamente.

## 7.4 Análisis por Microscopía Óptica

Se puede estudiar de manera cualitativa la deposición de las capas de YBCO sobre cada uno de los sustratos, es decir la morfología superficial, por medio de Microscopía óptica. Los resultados son mostrados en las figuras 7.5 (YBCO/SrTiO<sub>3</sub>), figura 7.6 (YBCO/LaAlO<sub>3</sub>) y figura 7.7 (YBCO/YSZ). Los incrementos utilizados son 5X, 50X y 100X, representados como (a), (b) y (c), respectivamente. Para todos los casos se observa una morfología granular con presencia clara de islas, justificando el cálculo de diámetro medio de cristalito utilizando la fórmula de Scherrer realizada líneas arriba.

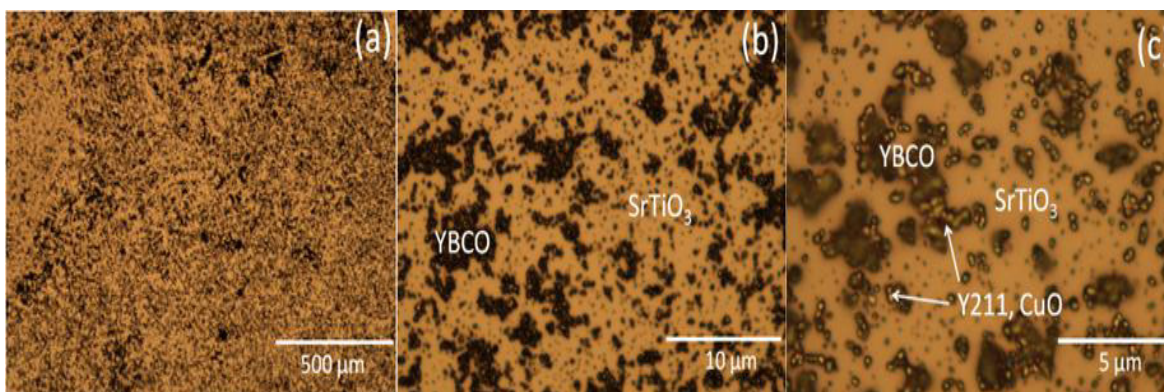


Figura 7.5 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/SrTiO<sub>3</sub>

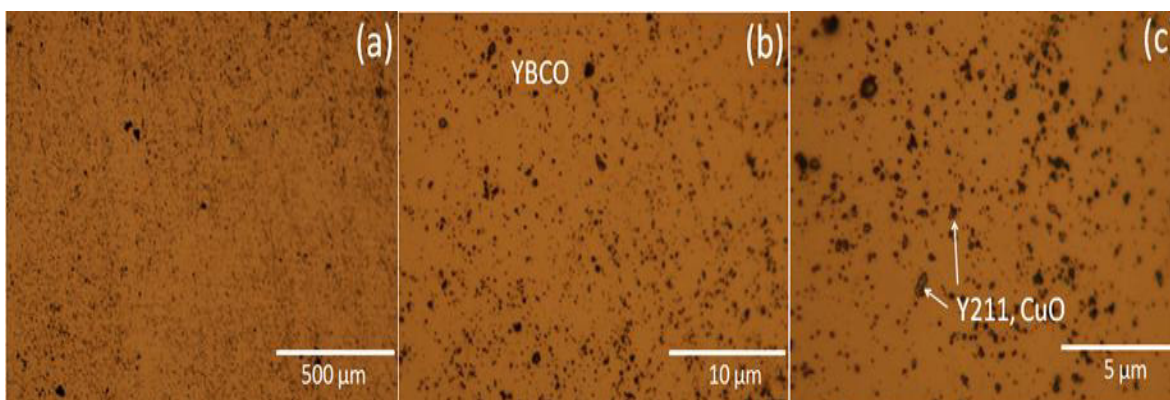


Figura 7.6 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/LaAlO<sub>3</sub>

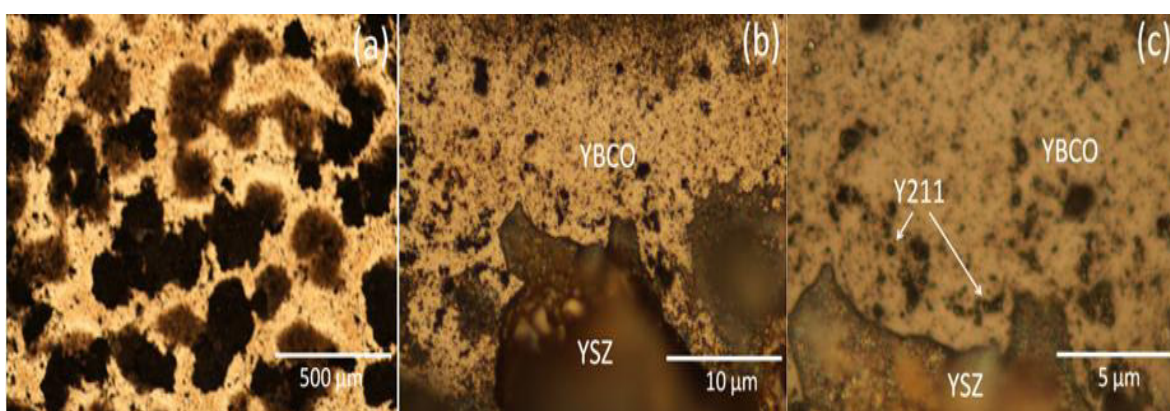


Figura 7.7 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/YSZ

Se observa para las 3 muestras un recubrimiento inhomogéneo, siendo este más notorio para el filme con sustrato YSZ (figura 7.7 (a)), donde las regiones de sustrato sin recubrir son más grandes. Para el caso del LaAlO<sub>3</sub> la película se encuentra relativamente mejor recubierta. Es interesante, al igual que en el capítulo anterior, el observar la presencia de manchas de tonalidad verde para los 3 casos. Esto es más notorio para el sustrato SrTiO<sub>3</sub> (figura 7.5 (c)). Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de la fase secundaria CuO en los resultados de DRX no nos permite a primera vista descartar el hecho que esta fase pueda ser la que produzca estas manchas, por lo que a este nivel de resultados entenderemos la presencia de manchas verdes como producto de las fases Y211 y CuO.

## 8 Conclusiones

Se logró el crecimiento de capas superconductoras de YBCO sobre el sustrato de Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) con un ordenamiento a lo largo del eje-*c* (textura uniaxial), esto a pesar de la diferencia en el parámetro de red entre el YBCO y el YSZ.

La deposición resultó inhomogénea lográndose observar en muchas zonas, bajo microscopio óptico, la presencia del sustrato; sin embargo este es justificado tomando en cuenta el proceso de deposición utilizado sin hacer uso de Spin coating o un Dip coating que hubiese uniformizado un poco más el filme depositado. Esto sin embargo no afectó la señal superconductora obtenida donde la temperatura crítica de transición es muy cercana a la referenciada.

Del estudio de la textura fuera-del-plano se obtuvo que 91% de los cristalitos de YBCO se encuentran orientados a lo largo del eje-*c* con un cierto ángulo de inclinación posteriormente calculado por medidas  $\omega$ -scan. Al realizar una comparación con capas de YBCO crecidas sobre otros dos sustratos ya antes trabajados ( $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$ ), se concluye que existe una mayor inclinación de los cristalitos orientados de YBCO en el YSZ (91%) respecto a los ángulos de inclinación de los otros sustratos. De aquí logramos entender la importancia de la diferencia del parámetro de red: para los sustratos  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  no existe tanta diferencia de parámetro con respecto al del YBCO como sí existe en nuestra muestra principal, lo cual no permite un óptimo crecimiento ordenado: para nuestra muestra sobre YSZ hubo un mayor porcentaje de cristalitos texturados pero a la vez con un mayor ángulo de inclinación respecto a su eje de textura.

Resultó además interesante el valor obtenido de concentración de huecos por ión de Cobre, que nos daba cuenta de una mayor oxidación de la muestra al ideal. Si bien es cierto, y como ya se comentó en la sección respectiva, durante el proceso de sinterizado el flujo de oxígeno no fue controlado de forma rigurosa, este resultado nos da una idea para próximos trabajos que no se requiere una mayor exposición y flujo de oxígeno para la preparación de la muestra, sino por el contrario, se debe reducir el flujo que actualmente se utiliza para acercarnos más al valor óptimo de dopaje de oxígeno y por tanto obtener la temperatura crítica de transición superconductora máxima para el YBCO.

A través de mediciones de Susceptibilidad magnética de la muestra frente al campo magnético externo de 100 Oe se observa una señal diamagnética propio de los superconductores, en donde la temperatura crítica superconductora tiene un valor de 90 K muy cercano al valor de temperatura crítica máximo ( $T_c = 93 \text{ K}$ ). Posteriores medidas a campos magnéticos externos de 50, 100, 300 y 500 Oe en campo paralelo y perpendicular al sustrato dan cuenta de una anisotropía magnética en la muestra debido al crecimiento texturado de las capas.



El protocolo que hemos seguido en repetidas oportunidades para la fabricación de capas YBCO es correcto y que ajustes debemos realizar para llegar a cumplir el siguiente reto natural: obtener capas de YBCO con una buena textura biaxial mediante DSQ y por tanto con altas prestaciones para aplicaciones más específicas, que nada debe envidiar a los resultados de textura que se obtienen mediante métodos físicos.

# Bibliografía

- [1] H. K. Onnes, The liquefaction of Helium 1908, *KNAW proceedings*, 11.
- [2] H. K. Onnes, Further Experiments with Liquid Helium C. On the Change of Electric Resistance of Pure Metals at Very Low Temperatures VI. The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures 1911, *Chem. Phys. Lett.* 120 (b).
- [3] BARDEEN, J., COOPER, L. N. y SCHRIEFFER, J. R.: *Phys. Rev.*, 108, 1175 (1957).
- [4] J.G. Bednorz, K.A. Müller. *Z.Phys.B* **64**, 189 (1986).
- [5] W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* 21, 787 (1933).
- [6] F. London, H. London , *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A149** (1935) 71.
- [7] <http://www.superox.ru/en/superconductivity.htm>
- [8] V. Breit, P.Schweiss, et al. Evidence for chain superconductivity in near-stoichiometry  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  single crystals. *Phys. Rev. B* 52, 1527 (1995).
- [9] J. L.Tallon, C. Bernhard et al., Generic superconductig pahse behavior in high-Tc cuprates: Tc variation with the hole concentration in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ . *Phys. Rev. B* 51, 12911, (1995).
- [10] J. Rossat-Mignod et al., Investigation of the spin dynamics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  by inelastic neutron scattering. *Physica B* 169, 58, (1991).
- [11] H. C. Freyhardt, J. Hoffmann, J. Wiesmann, J. Dzick, K. Heinemann, A. Isaev, F. arcia-Moreno, S. Sievers, A. Usoskin, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, **7** (1997) 1426-1431.
- [12] Ichiro sunagawa, Crystals growth, morphology and perfection, Cambridge University Press 2005.
- [13] Physics of Crystal Growth, A. Pimpinelli and J. villain, Cambridge University Press 1998.
- [14] John A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, 2000.
- [15] C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani, Nanoscience Nanotechnologies and Nanophysics, Eds. Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- [16] J. Fukushima, K. Kodaira and T. Matsushita: Preparation of ferroelectric PZT films by thermal decomposition of organometallic compounds. *J. Mater. Sci.* 19, 595 (1984).
- [17] S. K. Dey, K.D. Budd and D.A. Payne: Thin-films ferroelectrics of PZT by Sol-Gel Processing. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frecuency control*, vol. 35 (1), 80, (1988).
- [18]R.W. Schwartz: Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films. *Chem. Matter.* 9, 2325, (2005).
- [19] Wright, John D. and Sommerdijk. Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. Ed. Taylor & Francis Books Ltda. London. 2003, pp. 97-106.
- [20] Pierre, Alain C. Introduction to Sol-Gel processing. Ed. Kluwer Academic Publishers. 1998, pp. 124-129.
- [21] Robert W. Schwartz. *Chem. Mater*, **9** (1997) 2325-2340.
- [22] W. Cui, J. L. Tanner, T W Button. *Journal of Physics: Conference Series*, **97** (2008) 012257.

- [23] K. Knoth, S. Engel, C. Apetrii, et al. *Current option in Solid State and Materials Science*, **10** (2006) 205-216.
- [24] A. Sheth, K. Trembath. *Journal of Materials Processing Technology*, **123** (2002) 167-178.
- [25] F. Parmigiani, G. Chiarello, N. Ripamonti, H. Goretzki, and U. Roll, *Physical Review B*, **36** (1987) 7148-7150.
- [26] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith, R.B. Hallock, M.P. Siegal, and J.M. Phillips, *Journal of Applied Physics*, **71** (1992) 1868-1877.
- [27] J. Gazquez, F. Sandiumenge, M.Coll, et al. *Chem. Mater*, **18** (2006) 6211-6219.
- [28] M. Paranthaman, T. G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D. B. Beach, A. Goyal, et al. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **1** (2001) 3146-3149.
- [29] Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, et al. *Physica C*. **412-414** (2004) 910-915.
- [30] Y. R. Patta, D. E. Wesolowski, M. J. Cima. *Physica C*. **4** (2009) 129-134.
- [31] I. H. Mutlu, H. Acun, E. Celik, et al. *Physica C*. **451** (2007) 98-106.
- [32] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. New York: Prentice Hall, 3 ed., 2001.
- [33] Y-A. Jee, B. Ma, V. A. Maroni, M. Li, B. L. Fisher and U. Balachandran. *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 285.
- [34] ©2000 Leica Microsystems Inc., Buffalo NY USA ISO 9001 Printed in USA 9/00 EDU-1024S Rev. A.
- [35] Cappella, B.; Dietler, G. *Surface Science Reports* **1999**, *34*, 1-104.
- [36] Alejandro J. Moreno. Caracterización y respuesta dinámica de la red de vórtices en monocristales de YBCO con distinto contenido de oxígeno. Tesis de doctorado en física. Universidad De Buenos Aires Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física. 2007.
- [37] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2da edition ,McGraw-Hill, New York, New York, 1996.
- [38] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gázquez, J.C. González, O Castaño, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A Hassini, M Gibert, S Ricart, J.M. Moreto, S Piñol, D Isfort, and J Bock. *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) S13.
- [39] M. Murakami. “Melt Processed High-Temperature Superconductors”. Chapter 3. Ed World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda.1992.
- [40] A. Bustamante Domínguez, L. León Félix, J. Garcia, J. Flores Santibañez, L. De Los Santos Valladares, J.C. González, A. Osorio Anaya, M. Pillaca., *Physics Procedia* **36** ( 2012 ) 526 – 531.
- [41] J.C. González, L. De Los Santos Valladares, A.M. Osorio, J. Albino Aguiar, A. Bustamante Domínguez, *Revista de Investigación de Física* **15** (2012) 121501104.
- [42] J. García, A. Bustamante Domínguez, L. De Los Santos Valladares, J.C. González, L. León Félix, J. Flores Santibañez, A.M. Osorio, J. Albino Aguiar, *Revista de Investigación de Física* **15** (2012) 121502102.

- [42] A. Bustamante Domínguez, A. M. Osorio, L. De Los Santos Valladares, H. Carhuancha, J.C. González, G.R.C. Cernicchiaro, J.A. Feijoo Lévano, *Advances in Science and Technology* 47 (2006) 37-42.
- [44] L. De Los Santos Valladares, A. Bustamante Domínguez, J.C. González, J. Feijoo Lévano, A. Osorio, T. Mitrelias, Y. Majima, C.H.W. Barnes, *Open Supercond. J.* 2 (2010) 19-27.
- [45] M. Llosa, L. De Los Santos Valladares, N. De la Cruz Centeno, A. Bustamante Domínguez, *Revista de Investigación de Física* 7 (2004) 34-37.
- [46] Powder Diffraction File PCPDFWIN, Version 2.1 JCPDS, The international Centre for Diffraction Data (2000).
- [47] Hocas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. *Review of Scientific Instruments* **2007**, 74, 013705.
- [48] M. Doudkowsky J. Santiso, S. Berton, A. Figueras, J. Bassas, *Chemical Physics* 288 (1997) 1-9.
- [49] Teresa Puig, Anna Puig-Molina, N. Mestres, H. Van Seijen, F. Alsina, J.C. González, X. Obradors. H. Grasfsma, A.Usoskin y H.C.Freyhardt, *Mat. Res. Soc. Symp. Vol. 659. II5.6.1* (2001).
- [50] Xiao Tang. Development of a fluorine-free chemical solution deposition route for rare-earth cuprate superconducting tapes and its application to reel-to-reel processing. Tesis Doctoral. Technical University of Denmark.
- [51] Juan Carlos González González. Coated Superconductors and Chemical solution growth of YBCO films: A Micro Raman spectroscopy study. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. 2005.
- [52] J. F. Montoya. Production y Caracterización De Películas Delgadas YBCO Por Medio De Pulverización Catódica (Sputtering) a Presiones Altas De Oxígeno. Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. 2010.
- [53] Oscar Castaño Linares. Síntesis y Caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de YBCO obtenidas por MOD. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. 2004.
- [54] Luis De Los Santos Valladares. Preparación y Caracterización del Sistema  $\text{LaCaBaCu}_{3-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{7-\delta}$  con  $0.0 < x < 0.6$ . Tesis de Maestría en física. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 2010.

# Lista de figuras

Figura 1.1 El efecto Meissner en un superconductor.....	10
Figura 1.2 Diagrama del Estado Superconductor.....	11
Figura 1.3 Superconductores Tipo I y II.....	12
Figura 1.4 Curvas de magnetización para superconductores tipo II (a) ideales, (b) reales, en medidas magnéticas.....	13
Figura 1.5 Curva de irreversibilidad para un superconductor Tipo II.....	14
Figura 1.6 Tren Maglev ubicado en Japón. Utiliza bobinas electromagnéticas de materiales HTS.....	15
Figura 1.7 Esquema de un motor haciendo uso de materiales HTS.....	16
Figura 1.8 Estructura cristalina para el superconductor YBCO.....	17
Figura 1.9 Dependencia de $T_N$ y $T_C$ respecto al contenido de Oxígeno “x”.....	18
Figura 1.10 Dependencia de $T_C$ respecto al contenido de oxígeno “x” y a la deficiencia de oxígeno “ $\delta$ ”.....	18
Figura 1.11 La Perovskita, como estructura cristalina (izquierda) y mineral (derecha).....	19
Figura 1.12 Derivación de la estructura YBCO a partir de la Perovskita.....	20
Figura 1.13 Comparativa de propiedades respecto al campo magnético aplicado.....	22
Figura 1.14 Crecimiento epitaxial sobre un sustrato o plantilla.....	22
Figura 1.15 Tipos de crecimiento epitaxial.....	23
Figura 2.1 Esquema de las distintas aplicaciones de la ruta Sol-Gel.....	27
Figura 3.1 Bosquejo de la incidencia de rayos-X en los planos cristalinos.....	31
Figura 3.2 Comparativa entre la geometría en DRX convencional (a) y mediciones Rocking Curves (b).....	32
Figura 3.3 Ángulos obtenidos en las mediciones de textura en-el-plano (a) y textura fuera-del-plano (b).....	32
Figura 3.4 Los 4 ángulos característicos en la técnica de DRX.....	33
Figura 3.5 Esquema de las partes principales en un microscopio óptico.....	33
Figura 3.6 Esquema de funcionamiento y medición AFM.....	35
Figura 3.7 Esquema de la medición magnética en un MPMS con sensor SQUID.....	36
Figura 3.8 Cómo se producen algunos de los rayos-X más usuales.....	38
Figura 4.1 Esquema de la fabricación de capas superconductoras de YBCO mediante Deposición de Solución Química.....	40
Figura 4.2 Proceso de deposición mediante DSQ y ruta Sol-Gel.....	42
Figura 4.3 Tratamientos térmicos de secado, calcinado y sinterizado de la muestra.....	42

Figura 4.4 Horno Tubular LENTON LTF-PTF. Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, UNMSM.....	43
Figura 5.1 Difractómetro Bruker AXS <i>Modelo D8 FOCUS</i> .....	45
Figura 5.2 Patrón DRX para la muestra YBCO/YSZ cristalizada a 860°C.....	46
Figura 5.3 Patrón DRX YBCO/YSZ en escala de intensidad logarítmica.....	46
Figura 5.4 Microscopio óptico marca NIKON ME600L.....	47
Figura 5.5 Imágenes ópticas con aumentos 5X, 10X, 20X, 50X, y 100X.....	48
Figura 5.6 Parámetros de la rugosidad.....	49
Figura 5.7 Mediciones AFM para la muestra YBCO/YSZ.....	50
Figura 5.8 DC Magnetic Property Measurement System, de la compañía Quantum Design. Cavendish Laboratory, University of Cambridge.....	51
Figura 5.9 Respuesta diamagnética obtenida de la muestra bajo un campo magnético externo de 100Oe, donde se evidencia el carácter superconductor de la misma.....	52
Figura 5.10 Primera derivada de la susceptibilidad magnética obtenida en el MPMS.....	52
Figura 5.11 Concentración de huecos por ión de Cu.....	53
Figura 5.12 Región granular estudiada por EDX.....	54
Figura 5.13 Composición química de la región granular estudiada.....	55
Figura 5.14 Composición química de la muestra.....	56
Figura 6.1 Medición del ángulo de inclinación $\omega$ .....	58
Figura 6.2 Medición $\omega$ -scan. Se observa la presencia de 3 regiones texturadas.....	59
Figura 6.3 Esquema de la sección transversal de la posible textura fuera-del-plano de un cristalito de YBCO, donde se ha exagerado la inclinación de dos últimas familias de granos con respecto al sustrato.....	59
Figura 6.4 Susceptibilidad magnética a diferentes campos externos aplicados paralela y perpendicularmente al sustrato.....	60
Figura 6.5. Ordenamiento de los momentos magnéticos de los cristalitos de YBCO. La respuesta magnética se obtiene aplicando un campo magnético (a) y paralelo (b) perpendicular.....	61
Figura 7.1 Difractogramas obtenidos para las 3 muestras comparadas.....	63
Figura 7.2 patrones DRX con el eje de intensidades en escala logarítmico.....	64
Figura 7.3 Medidas $\omega$ -scan para los filmes de YBCO sobre SrTiO <sub>3</sub> (a), LaAlO <sub>3</sub> (b) y YSZ (c).....	66
Figura 7.4 Esquema de las regiones de cristalitos YBCO con distintos grados de inclinación para los filmes de YBCO sobre SrTiO <sub>3</sub> (a), LaAlO <sub>3</sub> (b) y YSZ (c).....	66
Figura 7.5 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/SrTiO <sub>3</sub> .....	67
Figura 7.6 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/LaAlO <sub>3</sub> .....	68
Figura 7.7 Imágenes ópticas para la muestra YBCO/YSZ.....	68

# Lista de tablas

Tabla 1.1 Factores de anisotropía para el YBCO.....	21
Tabla 1.2 Valores comparativos para diferentes materiales superconductores.....	21
Tabla 2.1 Comparativa de las ventajas e inconvenientes del uso de la ruta Sol-gel para la fabricación de YBCO.....	28
Tabla 4.1 Pesos atómicos de los elementos envueltos los cálculos estequiométricos.....	40
Tabla 5.1 Valores obtenidos mediante el software WSxM 3.1.....	50
Tabla 7.1 Valores de diámetro de cristalito para cada muestra por DRX.....	65
Tabla 7.2 Índices de textura obtenidos para cada filme.....	65
Tabla 7.3 Parámetros de red para cada sustrato utilizado y angulos $\Delta\omega$ obtenidos respectivamente.....	67

# Anexo I: Información acerca de los sustratos

**Y:ZrO<sub>2</sub> - YSZ**  
for Research and Development



**Crystec**  
KRISTALLTECHNOLOGIE

Growth Method:	skull melting method
Crystal Structure:	cubic
Density (25°C):	5.9 g/cm <sup>3</sup>
Lattice Constant:	a = 0,512 nm
Colour:	colourless

Physical Properties:	
Melting Point:	2780 °C
Hardness:	8.7 (Mohs)
Thermal Conductivity:	1.8 W/m K
Thermal Expansion:	9.2 x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Dielectric Constant:	27 (?)
Refractive Index	n= 2.15
Dispersion	0.06
Transmission range	0.4 - 6.5 µm

Orientation:	(100), (110), (111)
Standard Size:	1", 2", 10 x 10 mm <sup>2</sup>
Standard Thickness:	0.5 mm, 1 mm
Surface:	one- or both side epipolished

► For further information please feel free to ask.

Crystec GmbH • Köpenicker Str. 325 • D- 12555 Berlin • Germany • Tel.: ++49(30) 65 66 09 0 • Fax: ++49(30) 65 66 09 55  
e-mail: mail@crystec.de, website: www.crystec.de



**SrTiO<sub>3</sub>**  
for Research and Development



**CrysTec**  
KRISTALLTECHNOLOGIE

Growth Method:	Verneuil
Crystal Structure:	cubic, twinned, Perovskite structure at 105.5 K phase transition to tetragonal
Density (25°C):	5.12 g/cm <sup>3</sup>
Lattice Constant:	a = 0,3905 nm
Colour:	colourless to pale yellow

Physical Properties:	
Melting Point:	2353 K
Hardness:	6.0 - 6.5 (Mohs)
Thermal Conductivity:	12 W/m K (100 °C)
Thermal Expansion:	$9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dielectric Constant:	300
Loss Tangent	$2 \times 10^{-2}$ ( 77 K, 10 GHz)
Refractive Index	n = 2.41
Reciprocal Dispersion	13
Transmission Range	0.395 - 5 µm

Orientation:	(100), (110), (111)
Standard Size:	10 x 10 mm <sup>2</sup> , 10 x 5 mm <sup>2</sup>
Standard Thickness:	0.5 mm, 1 mm
Surface:	one- or both side epipolished

► For further information please feel free to ask.

CrysTec GmbH • Köpenicker Str. 325 • D- 12555 Berlin • Germany • Tel.: ++49(30) 65 66 09 0 • Fax: ++49(30) 65 66 09 55  
e-mail: mail@crystec.de, website: www.crystec.de

## LaAlO<sub>3</sub> for Research and Development



CrystTec

KRISTALLTECHNOLOGIE

Growth Method:	Czochralski
Crystal Structure:	pseudocubic, with micro twins parallel (100)
Density (25°C):	6.51 g/cm <sup>3</sup>
Lattice Constant:	a = 0,3821 nm
Colour:	colourless to pale pink

Physical Properties:	
Melting Point:	2380 K
Hardness:	6.0 (Mohs)
Thermal Conductivity:	10 W/m K (100°C)
Thermal Expansion:	$10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Dielectric Constant:	~23,5
Loss Tangent	$6 \times 10^{-5}$ ( 77 K, 10 GHz)
Refractive Index	n = 2.0
Absorption Coef.	0.55 mm <sup>-1</sup>

Orientation:	(100), (110), (111)
Standard Size:	1", 2", 3", 10 x 10 mm <sup>2</sup>
Standard Thickness:	0.5 mm, 1 mm
Surface:	one- or both side optipolished

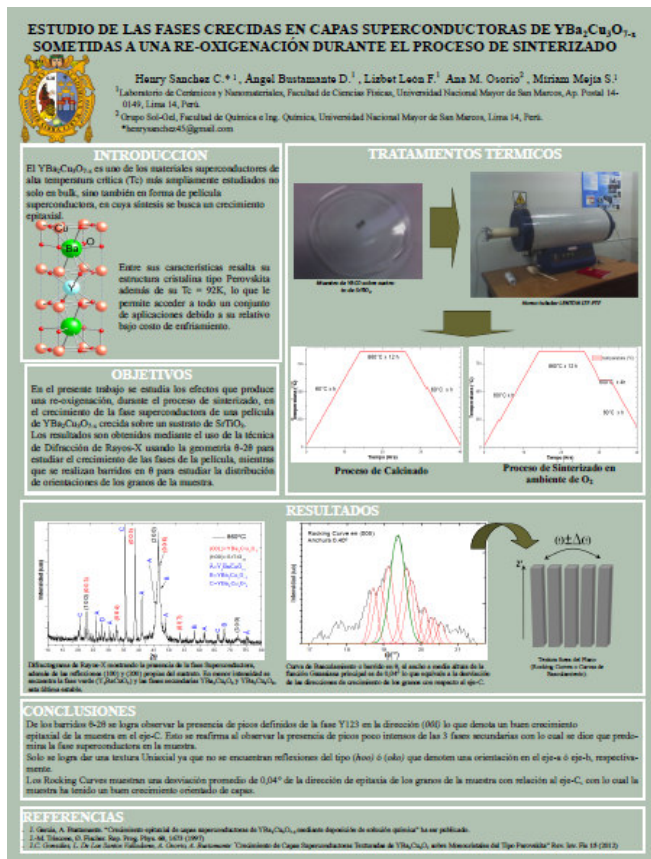
► For further information please feel free to ask.

CrystTec GmbH • Köpenicker Str. 305 • D- 12555 Berlin • Germany • Tel.: ++49(30) 65 66 09 0 • Fax: ++49(30) 65 66 09 55  
e-mail: [mail@crysttec.de](mailto:mail@crysttec.de), website: [www.crysttec.de](http://www.crysttec.de)

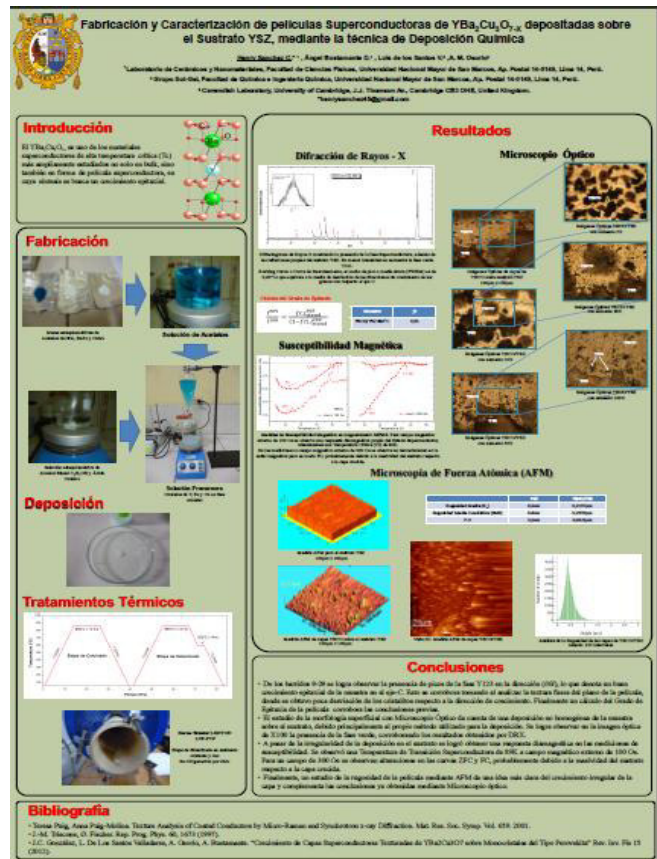
## Anexo II: El trabajo fue presentado en los siguientes eventos:

- Presentación en Póster, en el “XXI Simposio Peruano de Física y V Congreso Peruano de Física Médica”, organizado por la Sociedad Peruana de Física – Universidad Nacional de Trujillo, del 15 al 19 de Octubre del 2012, con el título “Estudio de las fases crecidas en capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sometidas a una re-oxigenación durante el proceso térmico de sinterizado”. Trujillo, Perú.
- Presentación oral, en el “II Encuentro de Cristalografía”, organizado por la Facultad de Ciencias Físicas (FCF)- Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el 17 y 18 de Abril del 2013, con el título “Estudio del crecimiento epitaxial de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  mediante análisis de Rocking Curves”. Lima, Perú.
- Presentación oral, en el “I Encuentro Regional de Física”, organizado por la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática – Universidad Nacional del Callao, el 08 y 09 de Agosto del 2013, con el título “Estudio del crecimiento epitaxial de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$  mediante análisis de Rocking Curve”. Callao, Perú.
- Presentación en Póster, en el “XXII Simposio Peruano de Física”, organizado por la Sociedad Peruana de Física – Universidad Nacional Mayor de San Marcos, del 14 al 18 de Octubre del 2013, con el título “Fabricación y Caracterización de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depositadas sobre el sustrato YSZ, mediante la técnica de deposición química”. Lima, Perú.
- Presentación oral, en el “XXI Encuentro Científico Internacional de Verano ”, organizado por la Asociación Científica Internacional, del 02 al 04 de Enero del 2014, con el título “Fabricación y Caracterización de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depositadas sobre el sustrato YSZ, mediante la técnica de deposición química”. Lima, Perú.
- Presentación oral, en el “III Encuentro de Cristalografía”, organizado por el Laboratorio de Cristalografía de Rayos X – Facultad de Ciencias Físicas (UNMSM), el 18 y 19 de Febrero del 2014, con el título “Estudio de la textura en capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  fabricadas mediante deposición de solución química”. Lima, Perú.
- Presentación oral, en el “XIII Encuentro Científico Internacional de Invierno”, organizado por la Asociación Científica Internacional, del 30 de Julio al 01 de Agosto del 2014, con el título “Estudio de la textura fuera-del-plano en capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre cristales tipo Perovskita”. Lima, Perú.

- Presentación en Póster, en el “7th I2CAM-FAPERJ Spring School: The Dynamics and Assembly of Soft Matter”, organizado por ICAM-FAPERJ, del 20 al 26 de Abril del 2014, con el título “Chemical Solution Deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on YSZ substrates”. Rio de Janeiro, Brasil.



Póster XXI Simposio Peruano de Física



Póster XXII Simposio Peruano de Física

# Premios y distinciones científicas

- Premio SOPERFI otorgado por la Sociedad Peruana de Física, por la presentación del trabajo “Fabricación y Caracterización de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depositadas sobre el sustrato YSZ, mediante la técnica de deposición química” en modalidad de PÓSTER en el XXII Simposio Peruano de Física, del 14 al 18 de Octubre del 2013. Lima, Perú.



Premio SOPERFI.  
XXII Simposio Peruano de Física.

# Publicaciones

- Henry Elías Sanchez Cornejo, Angel Bustamante, Ana María Osorio, L. De Los Santos Valladares, J. Albino Aguiar, C.H.W.Barnes. J. Chem. Chem. Eng, **8**, 547-551 (2014).
- Henry Sanchez, A. Bustamante, L. De Los Santos Valladares, J.C. González, C.H.W. Barnes. Enviado a la revista peruana de química e ingeniería química.
- L. De Los Santos Valladares, J.C. González, A. Bustamante Domínguez, A. Osorio Anaya, H. Sanchez Cornejo, S. Holmes, J. Albino Aguiar, C.H.W. Barnes. Capítulo del libro Superconductors, editorial InTech.